

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

163. BAND, 3. HEFT

MIT 19 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 25. AUGUST 1958)



SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“ erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autorsich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag

Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30

Fernsprecher 27901

Berlin W 35, Reichpietschufer 20

Fernsprecher 130131

J. F. Bergmann

München 27, Trogerstraße 56

Fernsprecher 440535

Band 163	Inhaltsverzeichnis	Heft 3
	Originalabhandlungen	Seite
ECKERT, G., und E. BAUERSACHS, Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden. 7. Mitteilung. Die Bestimmung des Wolframs. Mit 7 Textabbildungen		161
HAHN, F. L., Die Endpunktsbestimmung bei potentiometrischen Analysen		169
XAVIER, J., 2-Mercaptoquinoline (Thiocarbostyryl) as an Analytical Reagent for Copper and Palladium. With 3 Figures in the Text		182
BODE, H., und H. FABIAN, Zur flammenphotometrischen Bestimmung des Kupfers. Mit 3 Textabbildungen		187
ZIEGLER, M., Die photometrische Bestimmung von Kupfer als Kupfer(II)-amino- acetat. Mit 3 Textabbildungen		197

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG, München

Analyse von Nickellegierungen für Oxydkathoden*

7. Mitteilung

Die Bestimmung des Wolframs**

Von

G. ECKERT und E. BAUERSACHS

Mit 7 Textabbildungen

(Eingegangen am 30. Mai 1958)

I. Allgemeines

In Langlebensdauerrohren wird in neuerer Zeit als Kernwerkstoff für Oxydkathoden vielfach wolframlegiertes Nickel (etwa 1—5 Gewichtsprozent Wolfram) verwendet, so daß die Notwendigkeit entstanden ist, ein genaues und schnelles Verfahren zur Bestimmung von Wolfram in Nickellegierungen auszuarbeiten.

In Vorversuchen wurden zunächst vergleichende Untersuchungen zu verschiedenen bisher bekannt gewordenen *spektrophotometrischen* Verfahren der Wolframbestimmung (Bestimmung als Rhodanid bzw. als gemischte Heteropolysäure¹⁰) durchgeführt. Bei der Bestimmung des Wolframs als gemischte Heteropolysäure mit Vanadatophosphorsäure stellten wir fest, daß ein größerer Überschuß an Nickel die quantitative Ausbildung der Heteropolysäure außerordentlich stark verzögerte, so daß eine Vorabtrennung des Nickels notwendig gewesen wäre. Wäre dies uns daher für das sehr empfindliche Rhodanidverfahren, das für die Nickelanalyse, wie noch gezeigt werden wird, keinerlei Vortrennungen erforderte.

II. Grundlage des Verfahrens

Bedingungen der Bildung des Wolframrhodanidkomplexes

Wolframatlösungen ergeben nach vorangegangener starker Reduktion in saurer Lösung mit Rhodanid eine Gelbfärbung, die wahrscheinlich auf eine Verbindung des fünfwertigen Wolframs zurückzuführen ist². FEIGL u. KRUMHOLZ⁶ haben auf dieser Reaktion eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Wolframmengen aufgebaut. Seitdem ist dieses Verfahren wiederholt für die Bestimmung des Wolframs in Stahl und einigen anderen Materialien angewandt worden^{1,7,8,9,12,13,16,17,18}. Soweit systematische Untersuchungen über die Bildungsbedingungen des Wolframrhodanidkomplexes vorliegen, muß das Wolframat zur Erzielung

* Herrn Prof. Dr. W. NODDACK zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Die vorausgegangenen Mitteilungen behandeln die Bestimmung des Magnesiums¹¹, Mangans³, Aluminiums⁴, Kupfers¹⁴, Eisens¹⁵ und Siliciums⁵.

reproduzierbarer Ergebnisse in sehr stark saurer Lösung reduziert werden. GENTRY u. SHERRINGTON⁹ geben an, daß die Lösung bei der Reduktion mit Zinnamalgam > 6 n an Säure sein soll, während CROUTHAMEL u. JOHNSON² für die Reduktion mit Zinn(II)-chlorid sogar eine Säurekonzentration > 10 n (konzentrierte Salzsäure) fordern, um die optimale Extinktion zu erreichen.

Als Reduktionsmittel ist bisher meistens Zinn(II)-chlorid verwendet worden, in einigen Fällen auch Zinnamalgam⁹ oder Titan(III)-chlorid^{1,13}, wodurch sowohl günstigere Reduktionsbedingungen erzielt werden als auch bei der Anwendung auf legierte Stähle der störende Einfluß des Molybdäns vermindert werden kann.

Wie wir bei unseren Versuchen festgestellt haben, hat die Art des Reduktionsmittels einen starken Einfluß auf die Abhängigkeit der

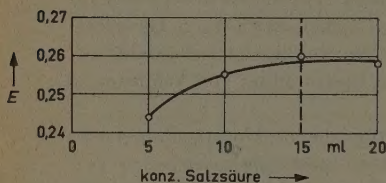


Abb. 1

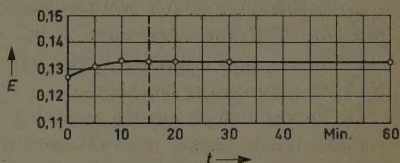


Abb. 2

Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion von der Säurekonzentration bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid in salzsaurer Lösung. Volumen bei der Reduktion 30 ml, Endvolumen 50 ml

Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid

Extinktion von der Säurekonzentration bei der Reduktion. Dabei ist es außerdem nicht gleichgültig, ob die Reduktion in salzsaurer oder in schwefelsaurer Lösung erfolgt. An Hand von Testanalysen ist beobachtet worden, daß die Streubreite wächst, wenn man die Salzsäure ganz oder teilweise durch Schwefelsäure ersetzt, so daß die Reduktion in rein salzsaurer Lösung vorzuziehen ist. Möglicherweise spielt dabei eine Rolle, daß die Überführung in den Rhodanidkomplex aus einem Chlorokomplex des Wolframs besser vonstatten geht (siehe hierzu auch²). Ebenso führt die Gegenwart von Phosphorsäure zu größeren Schwankungen in den Ergebnissen, wenngleich wir eine eindeutige Abhängigkeit von ihrer Konzentration nicht feststellen können. Die Abhängigkeit der Extinktion von der Säurekonzentration bei Reduktion mit Titan(III)-chlorid in *salzsaurer* Lösung ist in der Abb. 1 wiedergegeben. Während die Extinktion bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid bei einer während der Reduktion herrschenden Säurekonzentration ≥ 5 n praktisch konstant bleibt, haben wir bei Reduktion mit Zinn(II)-chlorid keinen konstanten Endwert erzielt; vielmehr steigt die Extinktion in Übereinstimmung mit den Ergebnissen

früherer Untersuchungen^{2,9} mit zunehmender Säurekonzentration ständig an. Das Arbeiten in zu starker bzw. konzentrierter Säure verbietet sich jedoch bei der Anwendung in der Metallanalyse oftmals wegen der dann ausfallenden Metallsalze.

Darüber hinaus haben wir beobachtet, daß in konzentrierter Salzsäure bereits eine Reduktion von überschüssigem Rhodanid unter allmählicher Schwefelwasserstoffentwicklung einsetzt. Die Tatsache, daß mit Hilfe von Titan(III)-chlorid die quantitative Überführung des Wolframs in den für die Bildung der gelben

Rhodanidverbindung notwendigen Reduktionszustand bereits bei niedrigeren Säurekonzentrationen möglich ist, ist daher sehr vorteilhaft.

Die bessere Konstanz bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid tritt auch bei einer Reihe weiterer Parameter zutage. Während wir bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid unter sonst gleichen Bedingungen eine starke Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit beobachtet haben (siehe hierzu auch⁹), erreicht die Extinktion bei Reduktion mit Titan(III)-chlorid nach Abb. 2 bereits 10 min nach dem Rhodanidzusatz einen über längere Zeit konstanten Endwert. Die Zeit zwischen Reduktion und Rhodanidzusatz ist nach Tab. 1 hierbei ohne Einfluß.

Bei der Reduktion mit Zinn(II)-chlorid besteht darüber hinaus eine starke Abhängigkeit der Extinktion von dessen Konzentration, und zwar auch noch bei sehr hohen Konzentrationen an

Zinn(II)-chlorid. Hingegen wird nach Abb. 3 bei der Reduktion mit Titan(III)-chlorid schon bei kleinen Konzentrationen an Titan(III) in allen Fällen ein konstanter Endzustand erreicht [die geringe noch verbleibende lineare Steigung der Kurve bei $> 0,1$ ml Titanlösung erklärt sich aus der Eigenabsorption des Titan(III)-chlorids], und zwar unabhängig davon, ob eine Vorreduktion mit Zinn(II)-chlorid eintritt oder nicht. Für die

Tabelle 1. Einfluß der Zeit zwischen Reduktion und Rhodanidzusatz
Reduktion mit Titan(III)-chlorid in salzsaurer Lösung; gemessen jeweils 15 min nach dem Auffüllen

Zeit min	Extinktion
0	0,242
10	0,240
30	0,240
60	0,240

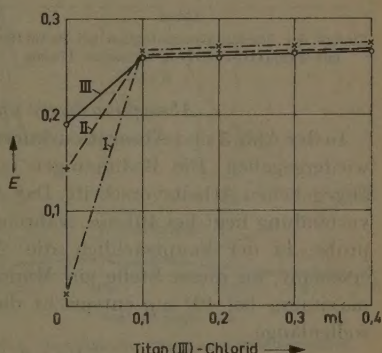


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion von der Titan(III)-chloridkonzentration. Titan(III)-chloridlösung: 13,2 Gew.-% TiCl_3 , Kurve I: ohne Zinn(II)-chlorid, Kurve II: 2,0 ml 2 m Zinn(II)-chloridlösung Kurve III: 5,0 ml 2 m Zinn(II)-chloridlösung

Ausbildung dieses definierten und streng reproduzierbaren Reduktionszustandes ist daher das Titan(III)-chlorid allein maßgebend. Bei der Durchführung von Testanalysen ergibt sich jedoch, daß die *Streubreite* der Ergebnisse geringer ist, wenn eine Vorreduktion mit Zinn(II)-chlorid vorausgeht. Es wird daher in der Arbeitsvorschrift die Vorreduktion mit Zinn(II)-chlorid beibehalten. Eine ähnliche Beobachtung machen übrigens auch GENTRY u. SHERRINGTON⁹ bei der Reduktion des Wolframates mit Amalgam, während sie andererseits bei Reduktion mit

Zinn(II)-chlorid allein analog den hier beschriebenen Effekten keine hinreichend konstanten Verhältnisse erzielt haben.

In der Abb. 4 ist schließlich der Einfluß der Rhodanidkonzentration auf die Extinktion wiedergegeben. Aus der Kurve folgt, daß die Extinktion bei Rhodanidkonzentrationen $> 0,2$ molar (entsprechend 5 ml 2 m Rhodanid/50 ml Lösung) praktisch konstant wird.

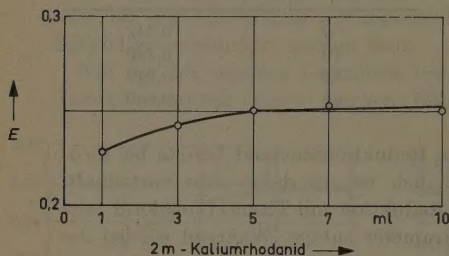


Abb. 4

Einfluß der Rhodanidkonzentration bei Reduktion mit Titan(III)-chlorid in salzsaurer Lösung

Absorptionskurve und Meßwellenlänge

In der Abb. 5 sind Absorptionskurven der Wolframrhodanidverbindung wiedergegeben. Die Bedingungen entsprechen dabei der weiter unten angegebenen Arbeitsvorschrift. Das Absorptionsmaximum der Wolframverbindung liegt bei $401\text{ m}\mu$, während die Absorptionskurve der Blindprobe, in der hauptsächlich die Absorption des Titan(III)-chlorids erscheint, an dieser Stelle ein Minimum durchläuft. Das Absorptionsmaximum bei $401\text{ m}\mu$ entspricht daher zugleich der günstigsten Meßwellenlänge.

Beeinflussungen

In der Abb. 5 ist neben der Absorptionskurve der Wolframrhodanidverbindung auch die Absorptionskurve einer reinen Nickellösung eingetragen, die $0,1\text{ mg Nickel/ml}$ enthält; diese Konzentration entspricht etwa der für eine Einzelbestimmung notwendigen Nickeleinwaage. Wie man sieht, ist die Eigenabsorption des Nickels bei der Meßwellenlänge (401 bzw. $405\text{ m}\mu$) nur sehr gering. Das Verhältnis der molaren Absorptionskoeffizienten einer reinen Nickellösung einerseits und der Wolframrhodanidverbindung andererseits bei $401\text{ m}\mu$ beträgt $1 : 2390$. Da keine echte Beeinflussung durch Nickel, etwa über eine chemische Reaktion, vorliegt, kann der Einfluß des Nickels auf die Gesamtextinktion $Eg; \lambda$ durch einfache Subtraktion der Nickelextinktion einer gleichkonzentrierten

reinen Nickellösung (Konzentration C_{Ni} in mg Ni/ml) berücksichtigt werden. Für eine Schichtdicke von 10 mm gilt:

$$\lambda = 401 \text{ m}\mu: E_{W;401} = E_{G;401} - 0,08359 \cdot C_{Ni}$$

$$\lambda = 405 \text{ m}\mu: E_{W;405} = E_{G;405} - 0,07968 \cdot C_{Ni}$$

Auch die üblichen Begleitelemente in Kathodennickel, wie etwa Kobalt, Eisen, Mangan, Magnesium, Aluminium, Silicium, beeinflussen die Reaktion in keiner Weise und tragen, da sie in Kathodennickel nur in geringen Konzentrationen vorkommen ($< 1\%$)

keinen meßbaren Betrag zur Gesamtextinktion bei. Völlig ohne Einfluß sind auch die Alkalien und Erdalkalien. Der zuweilen beobachtete^{2,9,18} Einfluß von Kobalt und Eisen, die an sich ebenfalls gefärbte Rhodanide bilden können, wird nach Abb. 6 unter den beschriebenen Reduktionsbedingungen vollständig unterdrückt. Auch bei Chrom, bei dem von anderer Seite Störungen beobachtet worden sind^{9,12}, haben wir innerhalb des in der Abb. 6 angegebenen Konzentrationsbereiches keinen störenden Einfluß festgestellt. Hingegen

stört Kupfer bei Konzentrationen $> 4 \mu\text{g Cu/ml}$ durch ausfallendes Kupferrhodanid. Da Kupfer in Kathodennickel jedoch nur in sehr geringen Konzentrationen ($< 0,1\%$, d. h. bei den hier erforderlichen Einwaagen $< 0,1 \mu\text{g/ml}$) vorkommt, ist bei der Kathodennickelanalyse eine Störung durch Kupfer nicht zu erwarten. Eine Extinktionserhöhung verursachen, wie auch von anderen Autoren festgestellt worden ist^{12,13,18}, Molybdän und Vanadin (siehe Abb. 6), die aber in Kathodennickel nicht als Legierungspartner vorkommen. Die Störung durch Vanadin und Molybdän kann durch weiter erhöhte Titan(III)-chloridkonzentration nicht weiter vermindert werden; bei Molybdän bleibt der Einfluß

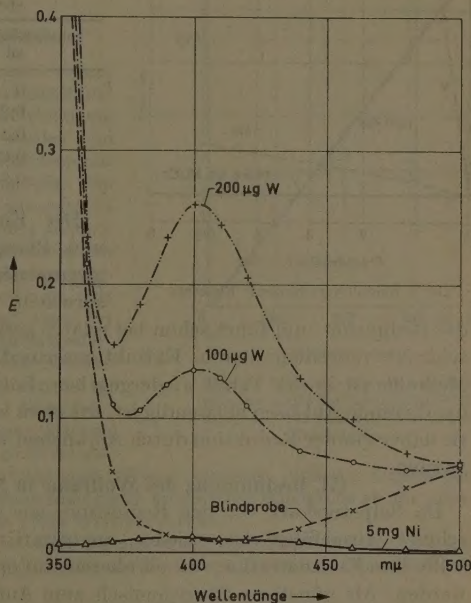


Abb. 5. Absorptionskurven. Konzentrationsangaben bezogen auf 50 ml Lösung

konstant, bei Vanadin erhöht er sich mit steigender Titan(III)-chloridkonzentration noch.

Silicium (zugesetzt als Alkalisilicat), das mit Wolframsäure in saurer Lösung Heteropolysäuren zu bilden vermag, zeigt bis zu einem Atomverhältnis Silicium: Wolfram = 30 : 1 (höhere Siliciumkonzentrationen sind nicht untersucht worden) keinen meßbaren Einfluß.

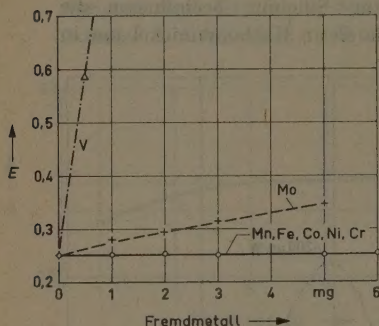


Abb. 6. Einfluß verschiedener Elemente

Tabelle 2. Einfluß von Salpetersäure
Sonstige Bedingungen wie bei der Auf-
stellung der Eichkurve

Salpetersäure (1 : 5) ml	Extinktion
0	0,265
0,2	0,206
0,4	0,201
0,6	0,187
0,8	0,175

Der Einfluß von Schwefelsäure und Phosphorsäure ist im vorangegangenen Abschnitt bereits besprochen. Salpetersäure beeinflusst

die Reduktion und führt schon bei relativ geringen Konzentrationen zu schlecht reproduzierbaren Extinktionserniedrigungen. Eine typische Meßreihe ist in der Tab. 2 wiedergegeben. Soweit Salpetersäure für das oxydierende Auflösen notwendig ist, wie etwa bei Nickellegierungen, muß sie daher vor der Reduktion durch Abrauchen wieder vollständig entfernt werden.

III. Bestimmung des Wolframs in Nickellegierungen

Da Salpetersäure vor der Reduktion, wie im vorangegangenen Abschnitt ausgeführt ist, wieder quantitativ entfernt werden muß, sollte ihre Konzentration von vornherein auf ein Mindestmaß beschränkt werden. Als günstiges Säuregemisch zum Auflösen des Nickels erweist sich eine Mischung aus Salpetersäure: Salzsäure wie 1 : 5 (in Volumenteilen konz. Säure). Bei diesem Mischungsverhältnis ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Nickels noch genügend groß. 50 mg Nickel lösen sich gut in 1 ml der Mischsäure. Durch Abrauchen mit 2 ml konz. Salzsäure/1 ml Mischsäure kann man die nach dem Auflösen noch überschüssige Salpetersäure praktisch vollständig vertreiben.

Für die routinemäßige Wolframbestimmung in Nickellegierungen hat sich folgende Arbeitsweise gut bewährt:

Reagentien

1. Mischsäure: 1 Vol.-Teil konz. Salpetersäure p. a. (D 1,4) wird mit 5 Vol.-Teilen konz. Salzsäure p. a. (D 1,19) vermischt.

2. Ammoniak: Konz. Ammoniak p. a. (D 0,910) wird im Verhältnis 1 : 1 mit dest. Wasser verdünnt.

3. Zinn(II)-chlorid: 2 m Lösung in Salzsäure (1 : 1). Die Lösung ist alle drei Tage frisch anzusetzen.

4. Titan(III)-chloridlösung: Der Gehalt an Titan(III)-chlorid (etwa 15%ige Lösung, p. a. Merck), der sich zwischen 13—16 Gew.-% TiCl_3 bewegen soll, muß wegen der allmählich stattfindenden Oxydation an der Luft in Zeitabständen von etwa 3—4 Wochen kontrolliert werden, z. B. durch Titration mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung.

5. Kaliumrhodanid: 2 m Lösung in destilliertem Wasser.

Aufstellung der Eichkurve

Von einer Alkaliwolframat-Stamm-Lösung, die 1,0 mg Wolfram/ml enthält und deren Faktor etwa durch eine Oxinfällung genau bestimmt worden ist, werden 5 ml entnommen und in einem Meßkolben mit dest. Wasser zu 250 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung mit einem Wolframgehalt von nunmehr 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ werden aliquote Teile mit steigenden Wolframmengen (50—200 μg) in 50 ml-Meßkölbchen abpipettiert. Man versetzt mit 15 ml konz. Salzsäure (das Volumen soll danach wegen der bei der Reduktion notwendigen Säurestärke 25 ml nicht übersteigen) und reduziert mit 5 ml Zinn(II)-chlorid- (3) und 0,2 ml Titan(III)-chloridlösung (4). Man setzt noch 5 ml Kaliumrhodanidlösung (5) hinzu und füllt mit dest. Wasser zu 50 ml auf.

Nach 15 min wird die Extinktion gegen Wasser gemessen. Von den abgelesenen Werten zieht man die Extinktion einer gleich angesetzten Blindprobe ab, die sämtliche angegebenen Reagentien außer Wolfram enthält.

Meßbedingungen*: 401 $m\mu$ bei Messung mit einem Spektralphotometer; 405 $m\mu$ bei Messung mit einem Filterphotometer mit Hg-Lampe. Küvetten: 10 mm Schichtdicke. Volumen 50 ml.

Das Lambert-Beersche Gesetz ist, wie aus der Abb. 7 hervorgeht, innerhalb des angegebenen Meßbereiches streng erfüllt.

Arbeitsvorschrift für die Wolframbestimmung in Nickellegierungen

In einem hohen 50 ml-Becherglas löst man 25—50 mg der Legierung in 1 ml Mischsäure (1) und dampft auf dem Sandbad ein. Anschließend fügt man 2 ml konz. Salzsäure hinzu und raucht erneut zur Trockne ab. Den Rückstand löst man — ggf. unter vorsichtigem Erwärmen — in 10 ml Ammoniak (2) und läßt die Lösung 2 Std stehen. Danach überführt man die Lösung in ein 50 ml-Meßkölbchen und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Hiervon pipettiert man einen aliquoten Teil, der etwa 50—200 μg Wolfram enthält, in einen zweiten 50 ml-Meßkolben und verfährt nun weiter wie bei der Aufstellung der Eichkurve. Von der

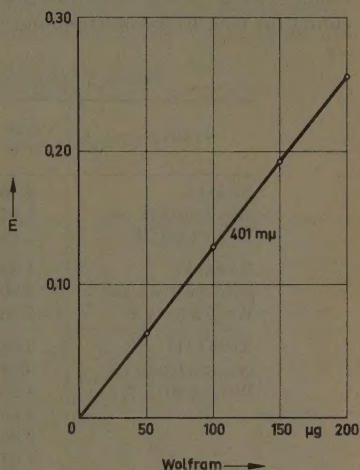


Abb. 7. Eichkurve für die spektrophotometrische Bestimmung des Wolframs. $\lambda = 401 m\mu$; Küvetten 10 mm Schichtdicke

* Wir verwendeten bei unseren Messungen das Spektralphotometer PMQ II von Zeiss, bei der Durchführung der Serien-Analysen das Photometer Eppendorff.

gemessenen Gesamttextinktion ist außer der Extinktion einer Blindprobe auch die Extinktion einer gleichkonzentrierten wolframfreien Nickellösung abzuziehen.

In der Tab.3 sind Analysenergebnisse von einigen kommerziellen Kathodennickelchargen zusammengestellt, wobei für eine Einzelbestimmung etwa 2—5 mg Nickel zur Analyse gelangten. Die Standardabweichung für eine Einzelbestimmung beträgt $\pm 1,5\%$.

Tabelle 3. Analyse von Nickellegierungen

Nickellegierung	gefunden % W	Mittelwert % W	Abweichung vom Mittelwert %
Nickel I	3,48	3,46	+ 0,6
gravimetrisch als	3,42		— 1,2
WO ₃ : 3,5% W	3,48		+ 0,6
Nickel II	3,65	3,62	+ 0,8
gravimetrisch als	3,60		— 0,6
WO ₃ : 3,57% W	3,60		— 0,6
Nickel III	3,98	4,00	— 0,5
gravimetrisch als	3,98		— 0,5
WO ₃ : 4,00% W	4,00		± 0
	4,03		+ 0,8
	3,98		— 0,5
	4,04		+ 1,0
	3,98		— 0,5
	4,04		+ 1,0
	4,02		+ 0,5
	3,98		— 0,5
Nickel IV	4,00	4,06	— 1,5
	3,98		— 2,0
	4,05		— 0,2
	4,06		± 0
	4,00		— 1,5
	4,15		+ 2,2
	4,05		— 0,2
	4,19		+ 3,2
	4,06		± 0

Es sei noch bemerkt, daß die gute Reproduzierbarkeit der Methode es auch erlaubt, Aussagen über Inhomogenitäten in Legierungen zu machen. So fanden wir beispielsweise bei einem Sinterwerkstoff, daß die Abweichungen bei mehreren Parallelbestimmungen aus einer einzigen großen aufgelösten Einwaage innerhalb der angegebenen Fehlergrenze lagen, während die Abweichungen aus kleinen Einzeleinwaagen (2—4 mg) die 3 σ -Grenze weit überschritten, entsprechend einer Wahrscheinlichkeitsaussage $> 99,7\%$, daß die Abweichungen reell, also auf Inhomogenitäten zurückzuführen sind.

Zusammenfassung

Es wird ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung des Wolframs in Nickellegierungen beschrieben, bei dem eine Vorabtrennung des Nickels oder üblicher Begleitelemente nicht erforderlich ist. Das Verfahren beruht auf photometrischer Messung der mit Rhodanid entstehenden Gelbfärbung nach Reduktion in saurer Lösung. Die Bildungsbedingungen der gelben Verbindung werden eingehend untersucht. Reduziert wird mit Titan(III)-chlorid in salzsaurer Lösung nach Vorreduktion mit Zinn(II)-chlorid.

Die Reproduzierbarkeit des Verfahrens beträgt $\pm 1,5\%$.

Literatur

¹ BOGDANTSCHENKO, A. G., u. A. D. SSAPIR: Zawodskaja Laborat. **15**, 11 (1949); vgl. Chem. Zbl. **1950**, I, 1388. — ² CROUTHAMEL, C. E., and C. E. JOHNSON: Analyt. Chemistry **26**, 1284 (1954); vgl. diese Z. **145**, 224 (1955). — ³ ECKERT, G.: diese Z. **148**, 14 (1955/56). — ⁴ ECKERT, G.: diese Z. **153**, 261 (1956). — ⁵ ECKERT, G.: diese Z. **162**, 408 (1958). — ⁶ FEIGL, F., u. P. KRUMHOLZ: Angew. Chem. **45**, 674 (1932); vgl. diese Z. **98**, 294 (1934). — ⁷ FREUND, H., M. L. WRIGHT and R. K. BROOKSHIRE: Analyt. Chemistry **23**, 781 (1951); vgl. diese Z. **136**, 49 (1952). — ⁸ GELD, I., and J. CARROLL: Analyt. Chemistry **21**, 1098 (1949); vgl. diese Z. **134**, 69 (1951/52). — ⁹ GENTRY, C. H. R., and L. G. SHERRINGTON: Analyst **73**, 57 (1948). — ¹⁰ GULLSTROM, D. K., and M. G. MELLON: Analyt. Chemistry **25**, 1809 (1953); vgl. diese Z. **146**, 367 (1955). — ¹¹ NODDACK, W., G. ECKERT u. K. RIEDEL: diese Z. **147**, 417 (1955). — ¹² NORWITZ, G., and M. CODELL: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 359 (1954); vgl. diese Z. **148**, 43 (1955/56). — ¹³ Papers of the Methods of Analysis Committee of the Metallurgy (General) Division of the British Iron and Steel Research Association; J. Iron Steel Inst. 413 (1952); 267 (1954). — ¹⁴ RIEDEL, K.: diese Z. **159**, 25 (1957/58). — ¹⁵ RIEDEL, K.: diese Z. **159**, 110 (1957/58). — ¹⁶ SANDELL, E. B.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 163 (1946). — ¹⁷ SNELL, F. D., and C. T. SNELL: Colorimetric Methods of Analysis, Bd. II, 407 ff. — ¹⁸ WESTWOOD, W., and A. MAYER: Analyst **72**, 464 (1947).

Dr. GEORG ECKERT, Wernerwerk für Bauelemente der Siemens & Halske AG,
München 8, St.-Martin-Str. 76

Die Endpunktsbestimmung bei potentiometrischen Analysen

Von
F. L. HAHN

(Eingegangen am 10. März 1958)

Erhöhte Genauigkeit bei potentiometrischen Analysen kann entweder dadurch angestrebt werden, daß man die Reagenszusätze weitgehend verkleinert, um das Maximum der Potentialänderung zwischen immer engere Volumensgrenzen einzuschließen, oder daß man mit größeren Reagenszusätzen arbeitet und interpoliert.

Der Verkleinerung der Reagenszusätze ist eine Grenze gesetzt, da das Maximum der Potentialänderung nicht mehr erkannt werden kann, wenn die unvermeidlichen Fehler der Volumen- und Potentialmessung den Unterschied zwischen benachbarten Potentialschritten überdecken. Schon bei der Silberchloridfällung und der Titration von schwachen Säuren oder Basen wird in verdünnter Lösung der Potentialgang am Umschlag so flach, daß auf diese Weise keine den heutigen Forderungen entsprechende Genauigkeit erreicht wird.

Bei „unsymmetrischen“ Titrationen, wie Fällung von Ag_2CrO_4 , Ag_3PO_4 , HgJ_2 , Bi_2S_3 oder Titration von Tl^+ oder Sn^{2+} gegen Ce^{4+} oder Bromat, versagt das Verfahren, weil hier das Maximum der Potentialänderung nicht mit dem Äquivalenzpunkt zusammenfällt.

Selbst dort aber, wo es möglich wäre, ist es lästig mit sehr vielen und kleinen Reagenszusätzen zu arbeiten; außerdem stellt sich nahe am Umschlag das genaue Potential oft so zögernd ein, daß längere Wartezeit vorgeschrieben wird. Daher verdienen die Interpolationsverfahren ein ernsthaftes Studium; leider aber werden unbrauchbare empfohlen.

Daß und warum die Extrapolation der Potentialschritt-Kurve nach HOSTETTER u. ROBERTS² versagen muß ist schon früher gezeigt worden¹.

KOLTHOFF und seine Mitautoren^{3 5} lassen den „Nullwert der zweiten Differenzen“ ermitteln; es kann leicht gezeigt werden, daß damit der Endpunkt immer dicht an der Maßteilsmitte gefunden werden muß.

Zwischen den Volumenwerten 0 1 2 3 mögen die Potentialänderungen $a\ m\ b$ gemessen sein, und m sei die größte von ihnen; dann errechnet sich der Nullpunkt der zweiten Differenzen um einen Bruchteil $\frac{m-a}{2m-a-b}$ — $\frac{1-a/m}{2-(a+b)/m}$ vom einzelnen Reagenszusatz über dem Volumen 1. Dieser Bruchteil aber wird immer gleich 0,5 oder nur ganz wenig kleiner erscheinen, sobald m groß gegen $a+b$ ist. Man hat hier Differenzen mit Differentialen verwechselt. Die praktischen Folgen ersieht man aus den Beispielen.

Während der größte aller auftretenden Potentialschritte bei gegebener Endpunktslage um so mehr anwächst, je geeigneter die Titrierreaktion für eine genaue Bestimmung ist (siehe Beisp. 1), bleibt der Quotient der beiden folgenden konstant, sobald eine bestimmte Größe der Reagenszusätze, gemessen an der Konstante der Titrierreaktion erreicht oder überschritten ist. Auf den Quotienten dieser Schritte und nicht auf ihre Differenzen zum größten muß sich daher ein zuverlässiges Interpolationsverfahren gründen. Dabei ist aber noch zu beachten, daß der zweitgrößte Schritt recht unsicher sein kann. Seine Grenze zum größten liegt ja im steilsten Teil des Potentialganges, und wenn sie in einer Messung zufällig sehr nahe am Äquivalenzpunkt liegt, dann können kleinste Fehler in der Volumenmessung sehr große Fehler im Potential

hervorrufen. Faßt man in solchen Fällen die Maßteile zu je zweien zusammen, so wird der „unzuverlässige“ Maßpunkt ausgeschaltet. Eine sachgemäße Abschätzung der Fehlermöglichkeiten (ihre Ableitung würde hier zu weit führen) ergibt die einfache „Faustregel“:

Zuverlässig sind solche Schritte, einer vor und der andere nach dem Umschlag, die unter sich wenig verschieden und dabei beträchtlich kleiner sind als der dazwischen liegende.

Faßt man kleinere Maßteile und Potentialschritte so zu größeren zusammen, daß dieser Regel genügt ist, dann kommt man zu außerordentlich einfachen und genauen, rechnerischen Interpolationen, falls eine zweite, selbstverständliche, aber oft genug vergessene Bedingung erfüllt ist.

Es muß bekannt sein, welches elektrochemische Gleichgewicht vor wie nach dem Umschlag das Potential bestimmt, denn davon hängt die relative Größe der Potentialänderungen, nämlich das n der Nernstschen Formel ab. In einer Titration von Chromat mit Silbernitrat

Tabelle 1. Endpunktslage und Potentialschritte

1	2	3	4
v	$ x - v $ Δv	Potentialschritte	
v_7	$3 + \varrho$	$\log (3 + \varrho) : (2 + \varrho)$	A_5
v_5	$2 + \varrho$	$\log (2 + \varrho) : (1 + \varrho)$	A_3
v_3	$1 + \varrho$	$\log (1 + \varrho) : \varrho$	A_1
v_1	ϱ	„viel größer“	A_m
v_3	$1 - \varrho$	$\log (2 - \varrho) : (1 - \varrho)$	A_2
v_4	$2 - \varrho$	$\log (3 - \varrho) : (2 - \varrho)$	A_4
v_6	$3 - \varrho$		

sind vor dem Umschlag die Potentialänderungen nur halb so groß wie bei gleicher Entfernung nachher; das kann ausgeglichen werden (Beisp. 2); vielfach aber kennen wir den Grad der „Unsymmetrie“ nicht; solche Titrationen sind bisher verfehlt gedeutet worden (Beisp. 3).

Ich gebe im folgenden an Hand dieser Beispiele einige praktische Rechenregeln; ihre Ableitung folgt mit ein wenig elementarem Rechnen aus Tab. 1. Diese aber brauchen wir, um die gemessenen Größen eindeutig bezeichnen und die gesuchte Größe, x oder ϱ , errechnen zu können.

In Tab. 1 sind alle Reagenszusätze, Δv , untereinander gleich. — Der dem Äquivalenzpunkt nächstgelegene Maßpunkt, v_1 , sei von ihm um $\varrho \Delta v$ entfernt. — Dieser Wert, $\varrho \Delta v$, dividiert durch das Gesamtvolumen der Lösung, bedeute einen so großen Reaktorüberschuß (Reaktor = Stoff oder Reagens), daß neben ihm die „Restionen“ (aus der Unvollständigkeit der Reaktion) vernachlässigt werden können (es ist $R > \varrho_a$; siehe die Rechenregeln). — Sp. 2 gibt dann die Abstände der einzelnen Maßpunkte vom Äquivalenzpunkt und Sp. 3 die relativen Größen der zwischen ihnen auftretenden Potentialänderungen; nur die größte von diesen ist unbestimmt, weil sie außer von der Endpunktslage (ϱ) noch von der Größe von $\Delta v/c_0$ abhängt. — Auf A_m folgen, nach abnehmender Größe beziffert: A_1, A_2, A_3 usw.

Es ist dringend zu beachten: Wenn bei dieser Bezeichnungsweise nicht alle geraden Indices auf einer Seite vom Umschlag liegen, vor oder nach ihm, und alle ungeraden auf der Gegenseite, das heißt, wenn nicht die Schritte nach abnehmender Größe

geordnet ständig von einer auf die andere Seite wechseln, dann ist eine reale Messung so gestört oder ein hypothetisches Beispiel so ohne Zusammenhang mit der Wirklichkeit befunden (siehe³, S. 95, oben), daß man keinerlei Betrachtungen an sie knüpfen kann.

Aus der Bezifferung der Potentialschritte folgt die der Maßpunkte. — Liegen, wie hier angenommen, Δ_1 und v_1 vor dem Umschlag, dann ist $\varrho \Delta v$ zu v_1 zu addieren; liegen sie nach dem Umschlag, dann ist dieser Betrag von v_1 abzuziehen.

Vielleicht muß noch erwähnt werden, daß $|x-v|$ den absoluten Wert, stets positiv gerechnet, hier also den Überschuß an Stoff oder Reagens bedeutet.

Rechenregeln

Erstes Verfahren. Es werden drei Maßteile verwendet, die gleichen Reagenszusätzen entsprechen. Die in ihnen gemessenen Potentialschritte seien in abnehmender Größe: Δ_m , Δ_1 und Δ_2 . Man bilde die Quotienten:

$$R = \frac{\Delta_1}{\Delta_m} \quad \text{und} \quad \varrho_a = \frac{\Delta_2}{2 \Delta_1}.$$

Ist $R \leq \varrho_a$ und $\varrho_a \geq 0,3$, dann darf unmittelbar $\varrho = \varrho_a$ angenommen werden.

Ist wenigstens die erste Bedingung erfüllt und ferner $0,3 > \varrho_a > 0,15$, so kann noch korrigiert werden:

$$\varrho = \varrho_a - 0,35 (0,3 - \varrho_a).$$

Ist aber R merklich größer als ϱ_a , dann ist die Bedingung nicht erfüllt, daß überall der Reaktorüberschuß groß sein soll gegenüber der Ionenmenge, die aus der unvollständigen Reaktion stammt; man kann dann — natürlich auch wenn ϱ_a kleiner als 0,15 oder 0,3 erscheint — mehrere Maßteile zu größeren zusammenfassen; die Vergrößerung des Bereiches, über den interpoliert wird, gleicht sich durch die erhöhte Genauigkeit der Interpolation reichlich aus.

Zweites Verfahren. Sind die Maßteile an sich groß genug, aber Δ_1 und Δ_2 sehr voneinander verschieden (der „Faustregel“ ist nicht genüge getan), so kann man Δ_m und Δ_1 außer acht lassen und die Rechnung nur auf Δ_2 und Δ_3 gründen, die wenig voneinander verschieden sind.

Man bilde $\sigma = \frac{\Delta_2}{\Delta_3}$ und findet dann $\varrho = 1,58 \log \sigma$.

Für die Grenzbedingungen $\varrho = 0,5$ (1. Verf.) und $\varrho = 0$ (2. Verf.) folgen diese Beziehungen unmittelbar aus Tab. 1. Wie weit sie gelten, wurde empirisch ermittelt, ebenso die Konstante 1,58.

1. Errechnete Potentialgänge

Die Titration von starken Säuren oder Basen erfordert zwar eine andere Meßelektrode, reiht sich aber im Potentialgang unterschiedslos in die Fällungstitrationsen ein. Dies liegt daran, daß die allgemeine Reaktionsgleichung dieselbe ist: $A^+ + B^- \rightleftharpoons AB$. In allen in Tab. 2 aufgeführten Reihen ist die Konzentration der freien Reaktoren am Äquivalenzpunkt: $a_0 = b_0 = c_0 = \sqrt{K}$. Die „Kennkonzentration“ C_0

der betrachteten Konzentration wird in diesen Reihen nur von der Natur des gebildeten Stoffes nicht aber von seiner Menge bestimmt. Von dem Verhältnis des Reagenszusatzes (in mval je ml titrierter Lösung anzusetzen) zu der Kennkonzentration hängt die Größe der Potentialänderung über den Umschlag hinweg ab („die Steilheit des Potentialganges am Endpunkt“). Wenn also das Verhältnis von Reagenszusatz (in mval) durch Gesamtvolumen der titrierten Lösung (ml) um zehn

Beispiel 1

Tabelle 2. Berechnete Potentialgänge

1 v	2 $ x-v $	3 Potentialschritte (Millivolt)					4 ΔE	5 v
		a	b	c	d	e		
8,7	62							v_7
8,8	42	9,1	9,8	9,8	9,8	9,8	Δ_5	v_5
8,9	22	13,5	16,2	16,3	16,3	16,3	Δ_3	v_3
9,0	2	21,4	55,7	60,3	60,3	60,3	Δ_1	v_1
9,1	18	22,9	95,1	207	323	439	Δ_m	v_2
9,2	38	14,8	18,8	18,8	18,8	18,8	Δ_2	v_4
9,3	58	9,8	10,6	10,6	10,6	10,6	Δ_4	v_6
$x =$ 9,01 ml		$\frac{\text{Ag}^+}{\text{X}^-}$	$\frac{\text{Ag}^+}{\text{Cl}^-}$	$\frac{\text{Ag}^+}{\text{SCN}^-}$	$\frac{\text{H}_3\text{O}^+}{\text{OH}^-}$	$\frac{\text{Ag}^+}{\text{I}^-}$		

AgX sei ein Silbersalz der molaren Löslichkeit 10^{-4} .

fällt, dann rücken alle hier angeführten Titrationsarten um eine Reihe nach links und die Fällung des Salzes AgX würde kein erkennbares Maximum mehr ergeben; wird dagegen mit zehnmal so großen Zusätzen titriert, so rücken alle Bestimmungen um eine Reihe nach rechts, und auch die erste wird gut auswertbar. Das werden wir in Beisp. 2 (S. 175) bei der allerdings etwas komplizierteren Titration von Chromat mit Silbernitrat praktisch sehen.

Ist das Reagens 0,1 n und beträgt das Gesamtvolumen 50 ml, so beträgt ein voller Reagenszusatz $v = 2 \cdot 10^{-4}$ mval/ml, das bedeutet: $2 c_0$ für Reihe a, $20 c_0$ für b usw. Zu den Zahlen der Sp. 2 ist somit 10^{-5} mval/ml als Benennung zuzusetzen, und für die stark umrahmten Teile der Tabelle ist nicht der Grundbedingung genügt, daß der Reaktorüberschuß groß sein soll gegenüber der Kennkonzentration, wie wir jetzt sagen können; hier ist also keine ganz genaue Endpunktsbestimmung zu erwarten.

In allen Reihen ist Δ_2 ähnlicher mit Δ_3 als mit Δ_1 ; daher müssen stets die beiden größten Schritte für die Bestimmung des Endpunktes zusammengefaßt werden.

Nach dem ersten Verfahren werden auch $\Delta_2 + \Delta_4$ und $\Delta_3 + \Delta_5$ zu Doppelschritten von je 0,2 ml zusammengefaßt, von denen der größere nach dem Umschlag liegt; sie muß also

0,2 $\frac{\Delta_3 + \Delta_5}{2(\Delta_2 + \Delta_4)} = 0,1 \frac{\Delta_3 + \Delta_5}{\Delta_2 + \Delta_4}$ von 9,1 ml abgezogen werden. Wir finden den

$$\text{Quotienten } \frac{\Delta_3 + \Delta_5}{\Delta_2 + \Delta_4}$$

$$\frac{226}{246} = 0,920$$

$$\frac{260}{294} = 0,885$$

$$\frac{261}{294} = 0,888$$

in Reihe

a

b

c, d, e

also $x = 9,008$

9,011

9,012

während 9,006

9,010

9,010

sich nach dem zweiten Verfahren (σ) ergeben würde.

Der durch diese Verfahren eingeführte *Rechenfehler* erreicht also in der größten Abweichung (Reihe a, σ) noch nicht $\frac{1}{20}$ vom ursprünglichen Reagenszusatz. Das bedeutet: Will man auf Tropfen (etwa 0,03 ml) genau titrieren, so kann man beruhigt das Reagens in Anteilen von 0,5 ml zugeben; selbst wenn man wegen ungünstiger Endpunktslage dann eine Doppelreihe bilden muß, wird der Fehler noch nicht einen Tropfen betragen, ganz besonders, wenn man die Messung mit unter sich gleichen Zusätzen ein gutes Stück vor dem Endpunkt beginnt und über ihn wegführt; dann kann man nämlich überdies Meßfehler an einzelnen Punkten durch Mittelbildung aus verschiedenen Werten (ρ_a und σ oder einfache, Doppel- und Dreier-Reihen) abgleichen.

Der „Nullwert der zweiten Differenzen“ dagegen gibt, genau wie theoretisch abgeleitet, den Endpunkt um so mehr nach der Maßteilmittle, 9,05 ml zu verschoben, je größer der größte Potentialschritt ist; er errechnet sich zu

$$\text{a) } \begin{array}{r} 229 \quad 229 = \\ -214 \quad 148 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 15 + 81 = 96 \\ 15 : 96 = 0,16 \end{array}$$

$$\text{b) } \begin{array}{r} 951 \quad 951 = \\ -557 \quad 188 \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 394 + 763 = 1157 \\ 394 : 1157 = 0,31 \end{array}$$

$$\text{c) } 0,44$$

$$\text{d) } 0,46$$

$$\text{e) } 0,47$$

also $x = 9,016$

9,031

9,044

9,046

9,047

in Reihe

a

b

c

d

e

Von Fällen wie dem der Reihe a, in denen eine weitere Verkleinerung der Reagenszusätze nur dazu führen würde, daß das Maximum der Potentialänderung nicht mehr erkannt wird (man beachte, daß der Fehler einer einzelnen Potentialablesung 1—2 mV sein kann), habe ich mit M. FROMMER nachgewiesen (siehe¹, S. 18), daß der Nullwert der zweiten Differenzen als leidliche Näherung für den Äquivalenzpunkt gelten kann, daß aber der so ermittelte Wert immer etwas zu nahe an der Maßteilmittle liegen wird.

Bei E. MÜLLER⁶ ist das Verfahren (in Gegensatz zu KOLTHOFF) mit Quellenangabe und mit den von uns gegebenen Einschränkungen zitiert (S. 79); hinsichtlich der Beschränkung auf symmetrische Titrationen bemerkt E. MÜLLER⁶, daß das Verfahren bei *normalen* Analysen wohl auch für unsymmetrische genügen dürfe; wie das folgende Beispiel zeigen wird, durchaus mit Recht.

Wenn bei sonst gleichen Bedingungen der Äquivalenzpunkt bei 9,04 ml liegt, so würde der Endpunkt gefunden

in Reihe	a	b	c	d	e
aus bei	9,045	039	039	039	039 ml
Nullwert bei	043	048	049	049 ⁶	050 ml

Nur in Reihe a liegt dieser „Endpunkt“ näher am wahren Wert als an der Maßteilmittle; in ihr aber wären die entscheidenden Potentialschritte: 19—24—17 mV, so daß sich wieder zeigt: Dies Verfahren führt nur dann zu einer brauchbaren Näherung, wenn eine weitere Verkleinerung der Zusätze das Maximum der Änderung unerkennbar machen würde.

Hier sind nun bereits die Potentialschritte, die mit jeder beliebigen Genauigkeit *errechnet* werden können, auf die Stellenzahl gekürzt, die einer *praktischen Messung* entspricht, wie sie im folgenden Beispiel vorliegt.

2. Die Endpunktsbestimmung in potentiometrischen Analysen

Potentialschritte müssen unbedingt in folgender Form errechnet werden: Man errechnet die p_H -(pC-)Werte auf *mindestens* 3 Dezimalen, bildet daraus die Differenzen und multipliziert erst diese, wenn man Millivolt geben will, mit 58 oder 59. Was durch fehlerhaftes Rechnen entstehen kann, zeige die Beschreibung einer Essigsäure-Titration bei KOLTHOFF und FURMAN³ (S. 30):

Zugesetzt: Prozent der zur Sättigung erforderlichen Lauge					
zwischen	99,8	99,9	100	100,1	100,2 ⁰ / ₀
100 $\Delta p_H =$	30	112	113	30	fehlt bei ³ .
Differenzquotienten	170	660	670	200	

Benennung der Quotienten fehlt; sie müßte „Millivolt je Prozent Laugenzusatz“ sein.

Wie angegeben, finden sich zwar die p_H -Werte (auf 2 Stellen, daher der Unterschied der Differenzen 112 und 113) nicht aber die Δp_H -Werte; so ist es den Verfassern entgangen, daß infolge ihrer komplizierten Umrechnung und der Multiplikation mit 590 (59 : 0,1) sich zwei gleiche p_H -Differenzen (30) in Werte verwandelt haben, die um 15% von einander verschieden sind.

Aus dieser Tabelle sollte man schließen, daß vor dem Umschlag infolge des Bestehens einer Puffermischung die Potentialänderungen kleiner sind als nach ihm. Einleuchtend aber falsch!

3. Titration von Chromat mit Silbernitrat (Eigene Messung)

Diese unsymmetrische Titration hat zwei Kennkonzentrationen: Die an Chromat, $b_0 = 0,8 \cdot 10^{-4}$ ist gleich der molaren Löslichkeit und die an Silber doppelt so groß, $a_0 = 1,6 \cdot 10^{-4}$; jede von ihnen, kombiniert mit der Formel des ausfallenden Salzes genügt, um den Potentialgang zu kennzeichnen, und deshalb wird man sich zum Vergleich mit den Vorgängen nach Beisp. 1 auf die Silberkonzentration beziehen. Es ist damit ohne weiteres verständlich, daß die Bestimmung wegen ihres „sehr flachen Sprunges“ bisher als undurchführbar gelten mußte (siehe⁶, S. 158). Bei einem Gesamtvolumen von nicht ganz 45 ml und Reagenszusätzen von 0,25 ml 0,1 n Silbernitratlösung ist das Maximum der

Potentialänderung nicht zu erkennen. Außerdem fallen in zwei Parallelreihen unter diesen Bedingungen Potentiale und Potentialschritte weit auseinander, während sie weiter ab vom Endpunkt innerhalb der Ablesegenauigkeit des verwendeten Potentiometers übereinstimmen. Die zuverlässigste Methode, um unter diesen Bedingungen das Maximum einigermaßen genau zu bestimmen, dürfte das Zeichnen der Kurve und ihrer Evoluten sein; sie ergibt es bei 8,66 ml Reagens¹ (S. 4).

Ein völlig andersartiges Bild erhalten wir, wenn die Zusätze je 0,5 ml betragen und nun entweder diese Reihe oder die Doppelreihe ($\Delta v = 1$ ml) zur Endpunktsbestimmung verwendet werden. Dafür ist es nicht einmal nötig, über die ganze Bestimmung kleine Zusätze anzuwenden.

Zwei Parallelmessungen wurden wie folgt durchgeführt:

Anfangsvolumen: 35 ml. Reagens: 0,1 n AgNO_3 -Lösung.

Elektroden: $-\text{Hg}_2\text{Cl}_2-\text{KCl}$, ges./ KNO_3 -Brücke/ $\text{Ag}(+)$

	bei	0	0,5	1 ml Reagenszusatz
E =	60	268	271	mV in der ersten und
	269	271	272	mV in der zweiten Reihe.

Daß bei Beginn einer Messung ein fehlerhaftes Potential auftreten kann, weil sich noch nicht das korrekte Gleichgewicht zwischen Lösung und Elektrode eingestellt hat, ist eine bekannte Erscheinung; daß dies in der ersten Reihe der Fall war, sieht man (ohne die zweite!) an der unmöglich großen Potentialänderung von 200 mV zwischen 0 und 0,5 ml. Nun gibt man $29 \cdot \log 8 = 25$ mV Potentialänderung vor (29 statt 58 wegen der Zweiwertigkeit von CrO_4^{2-} in der Silberfällung) und läßt Reagens zufließen, bis dieser Potentialwert erreicht ist; das tritt hier gegen 6,5 ml ein. Jetzt ist nur noch etwa $\frac{1}{3}$ der ursprünglichen Stoffmenge frei, und man titriert halbmilliliterweise weiter.

Gemessen wurden folgende Potentialänderungen:

	$v = 6,5$	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5 ml
1) ΔE	{ 3	5	8	30	33	18	10	7	} mV
2)	{ 5	4	9	23	39	18	10	6	

Dieses Vorgehen erlaubt es nun, Milliliter-Reihen zu bilden und von diesen die günstigste auszusuchen; genau das gleiche gilt natürlich von tropfenweisem Reagenszusatz (wenn an sich mit je 0,1 ml titriert werden könnte) und ähnlichen Fällen. Diese Doppelreihen sind:

A. Zwischen:	6,5	7,5	8,5	9,5	10,5 ml	
1) ΔE	{	8	38	51	17	} mV
2)		9	31	57	16	
B. Zwischen:	7,0	8,0	9,0	10,0 ml		
		13	63	28	mV	
			62			

Beachtet man nun, daß gleich große Konzentrationsänderungen bei Chromatüberschuß nur halb so große Potentialänderungen hervorrufen, wie bei Silberüberschuß, und daß beim größten Potentialschritt ein unbekannter Bruchteil im Gebiet des Chromatüberschusses liegt, so ist

Reihe B 26 — > 63 — 28 mV zu lesen, d. h., sie entspricht ausgezeichnet der Forderung: „Zwei Schritte nahezu gleich und der dazwischenliegende beträchtlich größer.“ Man findet also zunächst: $q_a = 26/56 = 0,464$.

Nun steigt aber am ersten der verwendeten Potentialschritte das Gesamtvolumen von 42 auf 43 ml; dadurch wird die Abnahme der Chromatkonzentration verstärkt; nach dem Umschlag ist die Zunahme der Silberkonzentration potentialbestimmend, und sie wird durch die Vergrößerung des Gesamtvolumens vermindert. Es läßt sich nachweisen, daß man den Verdünnungsfehler am einfachsten dadurch kompensieren kann (der Nachweis würde hier zu weit führen), daß man den erhaltenen q -Wert mit $\frac{42}{43} \cdot \frac{45}{44}$ multipliziert. Der Unterschied würde sich erst in der vierten Dezimale bemerkbar machen: 0,4643 ohne und 0,4636 mit Volumenkorrektur. Da der größere Schritt nach dem Umschlag liegt, ist also 0,464 ml von 9,0 abzuziehen; dies ergibt $x = 8,536$ ml*.

Reihe A weist für einen unkritischen Beobachter ebenfalls ein deutliches Maximum der Potentialänderung zwischen 8,5 und 9,5 ml auf; er würde also den Endpunkt entweder auf 9,0 ml ansetzen (ursprüngliche Annahme: Das arithmetische Mittel der Grenzen ist der „wahrscheinlichste“ Wert) oder (KOLTHOFF u. Mitarb.) ihn aus dem Nullwert der zweiten Differenzen bestimmen, der sich zu 8,77 ml (1) bzw. 8,84 ml (2) ergibt, also mit einem Fehler, der ein Viertel bis ein Drittel des Reagenszusatzes beträgt.

Sind die Reagenszusätze von kleinerem Volumen (Tropfen oder 0,1 ml), so können die unvermeidlichen Abweichungen vom Durchschnitt den größten Schritt auch in dem Maßteil erscheinen lassen, der hier 7,5 bis 8,5 ml entspricht; ein so großer Fehler wird natürlich nur gelegentlich auftreten, die vorher besprochenen dagegen müssen immer erscheinen.

Damit wird sich vielleicht eine Beobachtung erklären, an deren Richtigkeit nicht zu zweifeln ist und die bisher ohne den Versuch einer Deutung und anscheinend sogar ohne Staunen registriert wurde: Die Titration von Eisen(II)-salz mit Dichromat ist unter Verwendung farbiger Redox-Indikatoren genauer als bei potentiometrischer Endpunktsbestimmung (beides nach KOLTHOFF).

Das aber führt zu der Frage, was sich an den vorstehenden Betrachtungen ändert, wenn sie auf andere Titrationsarten angewandt werden.

Puffertitrationsen

Mit diesem Ausdruck werden zweckmäßig die Titrationsverfahren bezeichnet, in denen, im Gegensatz zu den bisher besprochenen, nicht eine

* Selbstverständlich sollten diese und ähnliche Titrationen, die bisher wegen zu flachen Potentialganges als nicht durchführbar galten, jetzt mit Lösungen wiederholt werden, die auf anderem Wege ganz genau verglichen sind, wenn möglich auch mit genaueren Potentiometern. Soweit meine Mittel es erlauben, will ich das tun.

Konzentration das Potential bestimmt sondern ein Konzentrationsquotient, dessen beide Komponenten sich in der Titration gegenläufig ändern.

Titriert man Essigsäure mit Natronlauge, so nimmt die Menge der noch frei vorhandenen Säure, $x-v$, ständig ab, während die Menge des bereits gebildeten Acetats, v , ständig zunimmt; der Quotient $\frac{x-v}{v}$ bestimmt an jedem Maßpunkt das p_H , das bedeutet: das Potential.

Genau das gleiche gilt für die Titration von Ferrosalz mit einem beliebigen Oxydationsmittel: Vor dem Umschlag bestimmt der Quotient aus noch vorhandenem Ferro- zu bereits gebildetem Ferrisalz, also wieder $\frac{x-v}{v}$ das (Redox-)Potential. — Nach dem Umschlag ist im ersten Falle die Konzentration an überschüssiger Natronlauge potentialbestimmend (über das Ionisationsgleichgewicht des Wassers), also $\frac{x-v}{v}$, im zweiten dagegen, wenn beispielsweise mit Cer(IV)-salz titriert wurde, der Quotient aus überschüssigem Cer(IV)-salz, $v-x$, durch gebildetes Cer(III)-salz, das ist x . Zwischen zwei Maßpunkten, die beide auf der gleichen Seite vom Umschlag und weit genug von ihm abliegen (so daß Konzentration = Überschuß gesetzt werden darf), ist also die Potentialänderung durch $|E - E'| = k \cdot \log Q$ gegeben, worin

$$Q = \frac{x-v}{x-v'} \cdot \frac{V'}{V} \quad \text{oder} \quad \frac{x-v}{v-v'} \cdot \frac{v'}{v} \quad \text{oder} \quad \frac{x-v}{x-v'}$$

(a)
(b)
(c)

sein kann.

Der Zahlenwert der Konstante vor dem Logarithmus hängt davon ab, ob p_H - oder Millivoltwerte abgelesen werden (das fällt bei der Quotientenbildung heraus) aber auch davon, wie groß die Wertigkeitsänderung in dem betrachteten Titrationsast ist; wie bekannt und in Beispiel 2 berücksichtigt, kann sie vor und nach dem Umschlag verschieden sein.

Ist diese „Unsymmetrie“ und der Titrationstyp, a , b oder c , auf beiden Seiten bekannt, so kann man jeden Potentialschritt auf die Größe bringen, die er bei symmetrischer Reaktion und konstantem Gesamt- bzw. Reagensvolumen haben würde, und somit aus den gemessenen Werten wie bei einer symmetrischen und gleichseitigen Titration interpolieren.

Das ist nun von hervorragender praktischer Bedeutung. Säuren oder Basen, die so schwach sind, daß ein Maximum der Potentialänderung erst bei recht großen Reagenszusätzen deutlich hervortritt (so daß ein halber Reagenszusatz einen unzulässigen Fehler bedeuten würde), titriere ich schon seit langem mit Zusätzen, die 5—10% (auch bis 15%) von dem zu erwartenden Gesamtverbrauch betragen; wenn dieser gänzlich unbekannt ist, werden kleinere Zusätze angewendet und dann Maßteile in geeigneter Zahl zusammengefaßt; die Interpolation ergibt dann den Endpunkt mit sehr guter Genauigkeit.

Titration von Essigsäure mit Natronlauge

Das folgende Beispiel gibt Titrationen von Essigsäure (20 ml) die mit Zusätzen von 0,5 ml 0,1 n Natronlauge (in der Endpunktsnähe) durchgeführt wurden, worauf die bestgeeignete 1 ml-Reihe gebildet werden konnte; in der zweiten Bestimmung wurde von 20,78 ml ab die Lauge zunächst tropfenweise zugesetzt, um auch den Umschlag von Phenolphthalein zu beobachten; er trat mit dem zehnten Tropfen ein, also zwischen 21,086 und 21,120 ml. (Da 10 Tropfen = 0,34 ml gefunden wurden).

Die entscheidenden Potentialschritte waren

zwischen	19,5	20,5	21,5	22,5 ml
100 Δp_H =	38	456	50	

Endpunktsberechnung. Angenähert: $\rho_a = 38/100 = 0,3800$.

Die Volumenkorrektur ist hier etwas merklicher, weil vor dem Umschlag mit dem Quotienten der Reagensvolumina (nicht der Gesamtvolumina) zu multiplizieren ist.
 $\frac{195}{205} \cdot \frac{425}{415} = 0,9945$ ergibt als genauen Wert $\rho = 0,378$, das von 21,50 abziehen ist, also: $x = 21,122$.

Bestimmung. Um völlig unbeeinflusst zu arbeiten und außerdem in der Interpolation eine andere Endpunktslage zu haben, wurde bei der Bürettenablesung 3,22 ml als Nullwert begonnen, so daß die entscheidenden Potentialschritte waren:

zwischen	19,78	20,78	21,78	22,78 ml
100 Δp_H =	60	451	37	

Dies gibt ohne Volumenkorrektur $37/120 = 0,3083$ und mit der Korrektur

$$\frac{428}{418} \cdot \frac{198}{208} = 0,9672 \text{ ergibt sich } = 0,2982.$$

Daraus: $x = 20,780 + 0,298 = 21,078$.

Als Mittel beider Reihen ergibt sich somit $21,100 \pm 0,022$ ml in Titrationen, die mit Reagenszusätzen von vollen Millilitern durchgeführt wurden.

Die Ermittlung von Gleichgewichtskonstanten

Je größer die Potentialänderungen sind, die beim Durchschreiten des Endpunktes von sehr kleinen Reagenszusätzen verursacht werden, desto genauer wird offensichtlich die Bestimmung des Umschlagsvolumens, desto unsicherer aber muß, das ist ebenso klar, die Ermittlung des Umschlagspotentials werden. Es genügt bei E. MÜLLER nachzusehen, wie oft und wie stark das beobachtete Umschlagspotential von dem errechneten abweicht, um zu erkennen, daß diese Überlegung richtig ist. Der Satz: „Der wahrscheinlichste Wert ist das arithmetische Mittel zwischen den Grenzwerten“ ist eben für das Umschlagspotential sicher grob falsch, wenn die Grenzen weit auseinander liegen.

Nun wird aber jede Potentialänderung zwischen einem Maßpunkt vor dem Umschlag (v_-) und einem anderen nach dem Umschlag (v_+) nach angebbaren Gesetzen von den entsprechenden Reaktorüberschüssen: $x - v_-$ und $v_+ - x$ und der Gleichgewichtskonstante der Titrierreaktion bestimmt, weil der potentialbestimmende Reaktor, welcher von beiden es auch sei, immer an einem der Punkte im Überschuß ist und am andern im Mangel, so daß sich an diesem Punkte seine Konzentration

aus dem Überschuß des Gegenreaktors und der Gleichgewichtskonstante ergibt. Da $x - v_-$ und $v_+ - x$ aus der Bestimmung mit vorzüglicher Genauigkeit bekannt sind, läßt sich die Gleichgewichtskonstante in einfachster Weise errechnen; benutzt man dafür eine Reihe von Maßpunkten, so können die Meßfehler wirksam abgeglichen werden.

Als Vorzüge des Verfahrens sind anzusehen, daß die Durchführung einer Bestimmung nicht mehr Arbeitszeit beansprucht als eine normale Titration; daß nur Potentialänderungen verwendet werden also die Fehler der Einzelpotentiale (Übergangspotentiale zwischen Bezugselektrode, Stromschlüssel und Versuchslösung, usw.) herausfallen.

Die physiko-chemisch interessanten Einzelheiten sollen an anderer Stelle gegeben werden. Es hat sich gezeigt, daß in dieser Weise in bekannten und klaren Reaktionen wie: Fällung von AgCl , AgBr , AgJ , Ag_2CrO_4 brauchbare Löslichkeitswerte erhalten werden, bei der Titration von Essigsäure die bekannte Dissoziationskonstante und in der Titration von Eisen(II)- mit Cer(IV)-salz die Differenz der Normalpotentiale; daher sehe ich den großen *analytischen* Wert der neuen Möglichkeit im Studium der Fälle, in denen bisher die genauesten physiko-chemischen Untersuchungen bedeutungslos für die Theorie komplizierter Titrations und die Vermeidung ihrer als Tatsache bekannten aber nicht erklärbaren Fehler waren.

Daß man etwas wie ein „Normalpotential von Chromat/Chrom(III)-salz in normaler Säure“ messen kann, daran ist nicht zu zweifeln. Ebenso sicher ist aber, daß die Potentialeinstellung nach dem Umschlag bei Titrations von Eisen(II)-salz mit Dichromat nicht das geringste mit diesem Normalpotential zu tun hat (für Permanganat-Titrations gilt das gleiche). Nicht einmal der Reaktionstyp entspricht der Potentialeinstellung durch ein Puffergemisch, wie sich deutlich und sicher zeigt, wenn man mit Eisen(II)-salz in das Oxydationsmittel titriert. (Beim Permanganat fällt kein Braunstein aus, wenn nur die Lösungen stark sauer und genügend verdünnt sind.) Das Vorliegen eines Redox-Puffers, in dem das Oxydant dauernd ab- und der Reduktor ebenso zunimmt, müßte dann zu starken Potentialänderungen am Beginn, einem Minimum in der halbtitrierten Lösung und von da an wieder ansteigenden Änderungen führen [beim Titrieren von Cer(IV)- mit Eisen(II)-salz wird das beobachtet], aber beim Chromat wie beim Permanganat sind die Schritte am Beginn sehr klein und wachsen ständig bis zum Umschlag, das typische Verhalten beim Vorliegen einer einzelnen, potentialbestimmenden Konzentration, die dauernd abnimmt.

Was nun wirklich in derartigen Fällen das Potential bestimmt, ganz besonders in der Nähe des Umschlags, wo beide Reaktoren und beide Reaktionsprodukte in ungefähr vergleichbaren Mengen vorhanden sind, das dürfte sich durch physiko-chemische Messungen, von denen jede

einzelne Tage, wenn nicht Wochen, dauert, schwerlich feststellen lassen; erlaubt aber jede Titration, die für analytische oder theoretische Zwecke in etwa einer halben Stunde durchgeführt wird, in der neuen Betrachtungsweise Schlüsse auf die fortschreitende Änderung des potentialbestimmenden Systems zu ziehen, wenn auch mit etwas geringerer Meßgenauigkeit, dann wird man der Klärung dieser und ähnlicher Fragen wohl näher kommen.

Damit tatsächlich jede Messung nicht nur für ihren unmittelbaren Zweck, sondern auch zum Ausbau unserer theoretischen Kenntnisse verwertbar sei, sind einige wenige Regeln zu beachten, die ich zum Schluß zusammenfassen möchte.

Regeln für die Durchführung potentiometrischer Titrationsen

1. Man messe Potentiale und Potentialschritte in einer definierten Einheit, also Millivolt- oder p_H -Werte, nicht in einer Vergleichseinheit, wie kompensierende Ohm. (Die Mahnung ist vermutlich durch die neueren Potentiometer veraltet, erklärt aber, weshalb die auszeichneten Messungen von E. MÜLLER und seiner Schule nicht voll verwertbar sind.)

2. Man messe von Beginn an bis ein gutes Stück über den Endpunkt hinweg mit gleich großen Reagenszusätzen. — Wird über den Umschlag hinweg (bei Puffer-titrationsen auch zu Beginn) tropfenweise titriert, so zähle man die Tropfen aus, die 0,5 oder 1 oder 2 ml ausmachen und setze sie mit ihrem Durchschnittswert ein, lese aber nicht nach jedem Tropfen die Bürette ab. (Eine Messung aus einem Lehrbuch: Es wurden 5 Tropfen von offensichtlich je 0,032 ml zugegeben, von denen die ersten beiden an einer Bürette von mindestens 25 ml Inhalt also 0,1 ml Unterteilung als 0,03, der dritte zu 0,04 und die letzten beiden wieder zu 0,03 ml abgelesen wurden. Statt die gemessenen Potentialschritte unmittelbar zu vergleichen, wurden sie durch diese nur scheinbar verschiedenen Volumina dividiert; die so erhaltenen Differenzenquotienten sind irreführend).

3. Man beachte: Differenzenquotienten, die über stark verschiedene Volumenintervalle gebildet sind, können nicht mit einander verglichen werden. (In der eben erwähnten Messung wird für den letzten Tropfen eine Potentialänderung von 400 mV/ml errechnet und für den nächsten Zusatz, der nicht mehr 0,03 sondern 0,48 ml betrug: 40 mV/ml. Zeichnet man die Potentialkurve, so kann man mit völliger Sicherheit nachweisen, daß der nächste Tropfen eine Potentialänderung von rund 300 mV/ml gebracht haben würde).

Literatur

¹ HAHN, F. L., u. M. FROMMER: Z. physik. Chem. **127**, 1 (1927); vgl. diese Z. **90**, 435 (1932). — ² HOSTETTER, J. C., and H. S. ROBERTS: J. Amer. chem. Soc. **41**, 1341 (1919). — ³ KOLTHOFF, I. M., and N. H. FURMAN: Potentiometric Titrations, 2nd. Edit. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1949. — ⁴ KOLTHOFF, I. M., and H. A. LAITINEN: p_H and Electro Titrations, 2nd. Edit. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1941. — ⁵ KOLTHOFF, I. M., and E. B. SANDELL: Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Revised Edit. New York: The Macmillan Company 1943. — ⁶ MÜLLER, E.: Die Elektrometrische (Potentiometrische) Maßanalyse. 5. Aufl. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1932.

2-Mercaptoquinoline (Thiocarbostyrl) as an Analytical Reagent for Copper and Palladium

By
J. XAVIER

With 3 Figures in the Text

(Eingegangen am 8. April 1958)

8-Hydroxyquinoline (oxine) is one of the most wellknown and widely used organic reagents, which serves for the determination of a variety of metals under controlled conditions. Organic compounds containing a sulfhydryl group are known to possess a somewhat more pronounced acidic character than the corresponding hydroxy compounds and usually give rise to strongly coloured products of extreme insolubility. 8-Mercaptoquinoline, the sulphur analogue of oxine, has thus been found to yield insoluble coloured precipitates, possibly of complex nature, with cobalt, copper, nickel, palladium, platinum and silver in alkaline solution. Being unstable, the reagent, however, is not suitable for general analytical use⁴.

The 2-mercaptoquinoline, on the other hand, unlike 8-mercaptoquinoline, is quite stable in the solid state as well as in solutions, and it gives strongly coloured precipitates with many metallic ions. These

compounds are possibly salt-like in character, -S-M/2, where

M is a bivalent cation. The properties of these compounds are summarized in the Table.

The copper compound, precipitated from an excess either of the copper salt or of the reagent in the presence of hydrochloric acid, gave a variable composition on analysis. This is possibly due to the partial oxidation of the reagent and its absorption by the precipitate. In fact, copper was found to be reduced to the cuprous state, as evidenced by the diamagnetic character of the product.

Experimental

Preparation of 2-Mercaptoquinoline. It was prepared by heating a finely powdered mixture (in the ratio 5 : 8) of 2-hydroxyquinoline and phosphorus pentasulphide at 135—145°C in an oil bath^{1,2}. 2-Hydroxyquinoline was prepared by the method of Roos² with slight modifications. The solution obtained after triturating 20—22 g of bleaching powder (35% available chlorine) with 100 ml of water, was added to

5 g of quinoline taken in a 500 ml round bottomed flask, fitted with a reflux condenser and heated on a water bath. After about 30 minutes the solution turned opalescent and milky white, which was followed by a vigorous reaction. The heating was then discontinued till the reaction was complete, when the solution turned brown. The bleaching powder residue was then treated in a similar manner twice with 100 ml of water each time. The filtrates were added to the brown solution in the round bottomed flask and warmed again on the water bath for another 1.5 hours. The liquid

Table. *Reaction of 2-Mercaptoquinoline with Cations*

Cations	Characteristics of the precipitates
Cu ²⁺	Deep orange-red precipitate in dilute mineral acid medium. Soluble in chloroform, benzene, toluene, xylene, propionic acid and acetone; partially soluble in carbon tetrachloride, isoamyl or isobutyl alcohol, ethyl or amyl acetate (solutions coloured yellow); decomposed by strong acids or alkalis.
Pd ²⁺	Orange-red precipitate from acid solution. Soluble in alcohol, acetone, chloroform, isoamyl or isobutyl alcohol, but difficultly soluble in carbon tetrachloride, benzene, toluene and ethyl or amyl acetate.
Bi ³⁺	Orange-yellow precipitate in acid medium.
Pb ²⁺	Gelatinous yellow precipitate in neutral medium, dissolving in mineral acids.
Hg ²⁺ , Hg ⁺	White precipitate in dilute acid medium. Soluble in alcohol.
Ag ⁺	Gelatinous yellow precipitate in dilute nitric acid medium. Insoluble in most of the common organic solvents.
Tl ⁺	Orange-yellow precipitate in ammoniacal medium. Insoluble in most of the common organic solvents.
Au ³⁺	Orange-yellow precipitate in acid medium changing to yellow immediately.
Pt ⁴⁺	Orange-yellow solution in acid solution; brown precipitate appears slowly on standing.

was then filtered hot and on scratching the sides of the vessel after cooling, white floppy crystals separated out. The mixture was kept overnight in a refrigerator and filtered next morning. The product was recrystallised several times from hot water, finally using animal charcoal. The yield of 2-hydroxyquinoline per 5 g of quinoline used was about 0.5—0.9 g. The product thus obtained was then employed for the preparation of 2-mercaptoquinoline as described above.

Detection of Copper

The reaction of 2-mercaptoquinoline with copper salt solutions in presence of hydrochloric acid is highly sensitive and fairly selective, since there are very few cations which give coloured precipitates under the conditions for the detection of copper.

The spot test for copper was carried out using filter papers and porcelain plates. A small strip of filter paper (Whatman No. 542) was soaked in a 0.2% solution of 2-mercaptoquinoline in acetic acid or ethyl alcohol and dried. A drop of the test solution was placed on the strip, which was then held over a bottle of concentrated hydrochloric acid. An orange-yellow spot within a pale yellow ring indicated the presence of copper. The identification limit is 0.03 μ g Cu at a limiting concentration

of 1 : 430,000. On the spot plate the test was carried out as follows: The copper solution was acidified with hydrochloric acid (~ 1 N) and a drop of it placed in the depression of the spot plate. Another drop of the reagent solution (0.1% in alcohol or acetic acid) was placed just near the first drop. Both the drops were brought into contact by means of a platinum wire. After about 3—5 minutes a yellowish-brown colour was visible at the centre of the drop, when compared against a blank. The identification limit of this test is $0.025 \mu\text{g Cu}$ at a limiting concentration of $1 : 10^6$.

Detection of Copper, Palladium and Bismuth when present together

In very dilute solutions, copper, bismuth and palladium each yields an orange-yellow precipitate. The detection of these metals in presence of one another is, therefore, somewhat difficult. However, their separation by the disc chromatographic method^{1a} can be demonstrated by development of the colour with the reagent.

The separation was effected on filter paper (Whatman No. 1), using a solvent mixture of isopropyl alcohol-butanol-5 N hydrochloric acid (90 : 90 : 20). Nearly 6—8 hours were required for the complete separation of the different zones. The filter paper was then dried quickly, sprayed with a 0.2% alcoholic solution of 2-mercaptoquinoline and exposed to hydrochloric acid fumes for a couple of minutes. Orange-yellow coloured concentric rings developed within a short time, the one due to copper being nearer to the centre of the paper, that due to bismuth being further away from the first, and that due to palladium being in between those of copper and bismuth. The colour of the three rings in the developed chromatograms being the same, the position of each metal was determined by developing different chromatograms as described above with individual metal ions and also with mixtures of two of them at a time. In all the cases the time of running the chromatogram was kept constant, viz. 8 hours. The separation of the zones was found to be much easier when low concentrations of these metal salt solutions (chlorides), very weakly acidified with hydrochloric acid, were used.

Spectrophotometric Determination of Palladium

Palladium was determined spectrophotometrically in alcoholic solution by measuring the intensity of the orange-yellow colour at $450 \text{ m}\mu$ and p_{H} 1.4—2.8. The colour was stable for more than 24 hours and the system showed adherence to Beer's law, giving a sensitivity of $0.009 \mu\text{g Pd}$ per cm^2 (SANDELL³) and $0.05 \mu\text{g Pd}$ per cm^2 (practical).

Apparatus: The optical density measurements were made with the help of a Unicam SP 600 Spectrophotometer, using glass cells, and the p_{H} measurements by means of a Cambridge Bench Type p_{H} meter, using glass electrode with reference to a calomel electrode

Solutions:

Standard Palladium Solution: Prepared by dissolving palladous chloride (Johnson, Mathey & Co) in concentrated hydrochloric acid (Merck's G. R.), and diluting with distilled water.

Reagent Solution: 0.1% (w/v) solution of 2-mercaptoquinoline in 95% ethyl alcohol.

Absorption Curves. The absorptions of the reagent blank and of the copper mercaptoquinoline solutions decrease from the ultraviolet to

visible region of the spectra. $450\text{ m}\mu$ was chosen as the most suitable wavelength for optical density measurements. Curve I (Fig. 1) represents the variation of optical density of the reagent solution (1 ml reagent in

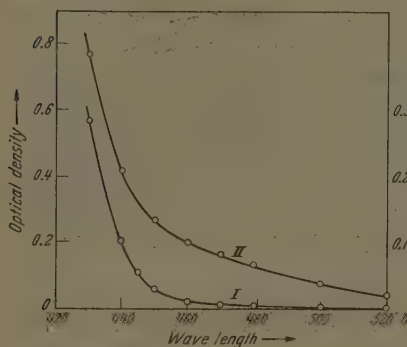


Fig. 1

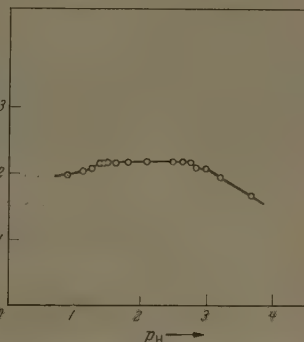


Fig. 2

Fig. 1. Absorption curves: I reagent solution (1 ml reagent in 25 ml aqueous alcohol) — II palladium-mercaptoquinoline (2 ppm Pd; 1 ml reagent; pH 2.0)

Fig. 2. Effect of pH : 2 ppm Pd; 1 ml reagent; $450\text{ m}\mu$; cell length = 10 mm

25 ml alcohol) with wavelength and Curve II shows that of the palladium mercaptoquinoline solution (2 ppm Pd and 1 ml reagent solution in 25 ml final volume, made up with alcohol; pH 2.0).

Effect of Alcohol Concentration. It was observed that when the final concentration of alcohol was about 75%, the intensity of the solution containing 2 ppm Pd at pH 2.0 remained unaltered for more than 3 days, while with 40 and 60% alcoholic concentrations, the optical density decreased by about 6% after 6 hours.

Reagent Concentration. It was found that palladium up to 0.125 mg in a total volume of 25 ml developed the maximum colour intensity on adding 1 ml of 0.1% solution of 2-mercaptoquinoline. However, more of the reagent was needed for higher concentrations of palladium (2 ml for Pd up to 0.25 mg).

Effect of pH . The effect of pH on colour intensity was studied by using a solution containing 2 ppm Pd and 1 ml reagent in a total volume of

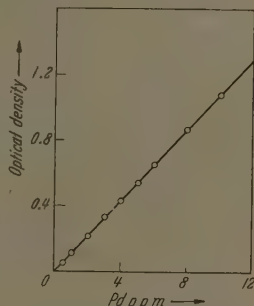


Fig. 3. BEER's law curve: 1ml reagent; $450\text{ m}\mu$; cell length = 10 mm

25 ml made up with alcohol. The optical density was found to be unaffected by change in p_H within the range 1.4—2.8 (Fig. 2, p. 185). The absorption of the reagent blank was independent of p_H .

Beer's Law Curve. The colour system was found to obey Beer's law very closely. The colour was developed by adding 1 ml of the reagent solution to palladium solution of different concentrations, adjusting the p_H within the desired value and making up the volume with 95% ethyl alcohol. The optical density measurements were made at 450 $m\mu$ against a suitable reagent blank. The results are represented in Fig. 3 (p. 185).

Stability of the Colour. The colour development was almost instantaneous on the addition of the reagent, when the p_H of the solution was adjusted within 1.4—2.8. The optical density of the solution remained unchanged for many days at the room temperature, the final alcoholic concentration being above 75%.

Sensitivity. This is given by 0.009 μg Pd per cm^2 (SANDELL) and 0.05 μg Pd per cm^2 (practical).

Effect of Diverse Ions. Cu^{2+} , Bi^{3+} , Au^{3+} , Hg^+ and Hg^{2+} cause interference, since they react with the reagent in acid solutions. Fe^{3+} and VO_3^- which give coloured solutions under the conditions of the experiment also interfere. The presence of large amounts of nickel, chromium, tungstate and molybdate also cannot be tolerated.

Determination of Copper

The method of determination of copper spectrophotometrically using the reagent is not very satisfactory, as even neutral salts and mineral acids interfere seriously. The deep orange-red copper compound is soluble in 40—60% aqueous propionic acid to give a yellow coloured solution. The optical density of the solution, when measured at 450 $m\mu$ against a reagent blank, is proportional to the metal concentration, giving a sensitivity of 0.0045 μg Cu per cm^2 (SANDELL). The method of solvent extraction of the precipitated compound also did not yield any better result, either due to the instability of the colour intensity (as in toluene or xylene) or due to the non-reproducibility of the data (as in a 1 : 1 mixture of xylene and n-butyl alcohol).

Summary

2-Mercaptoquinoline is introduced as a sensitive and selective reagent for copper and palladium. Spot test detections and spectrophotometric determinations of these metals have been carried out. 0.03 μg Cu at a limiting concentration of 1 : 430,000 can be detected by the spot technique on a filter paper, and 0.025 μg Cu at a limiting concentration of 1 : 10^6 by means of the spot plate method. Palladium was determined by measuring the optical density of the orange-yellow colour at 450 $m\mu$

developed in alcoholic medium at p_H 1.4—2.8. The sensitivity is 0.009 μg Pd per cm^2 (SANDELL).

The author feels deeply indebted to Professor P. RÂY, Director and Professor (Hony) of Inorganic Chemistry, for his helpful suggestions, and to Dr. P. C. BANERJEE for his kind interest in the work.

References

- ¹ ERLLENMEYER, E., and J. ROSENHEK: Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 489 (1886). — ^{1a} POLLARD, F. H., and J. F. W. McOMIE: Chromatographic Methods of Inorganic Analysis, Academic Press, Inc., New York, 1953. — ² ROOS, J.: Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 619 (1888) — ³ SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience Publishers, Inc. New York, 1953. — ⁴ TAYLOR: Virginia J. Sci. **3**, 289 (1943).

Dr. J. XAVIER, Department of Inorganic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta-32 (India)

Aus dem anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Hannover

Zur flammenphotometrischen Bestimmung des Kupfers

Von

HELMUT BODE und HORST FABIAN

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. April 1958)

Zur Verbesserung der beim Versprühen rein wäßriger Lösungen relativ geringen Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Kupferbestimmung hat man mit Methanolzusätzen zu der wäßrigen Analysenlösung⁷ oder mit Lösungen in organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln gearbeitet, die durch Extraktion des Kupfers als Innerkomplexverbindung mit organischen Reagentien erhalten worden sind^{1,3,4,8}. Eine vergleichende Untersuchung der bei Zusatz verschiedener, mit Wasser mischbarer organischer Stoffe erreichbaren Empfindlichkeitssteigerungen, wie sie z. B. für die flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium durchgeführt sind¹⁰, steht noch aus. Über die Ergebnisse entsprechender Versuche und deren praktische Anwendung soll im folgenden berichtet werden.

Geräte und Reagentien

1. *Spektralphotometer* PMQ II der Firma Carl Zeiss mit Flammenzusatz. Der innere Durchmesser der Capillare der direkt zerstäubenden Brennerkombination betrug 0,48 mm.

2. *Kupferstammlösung*. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ wurde in Wasser gelöst. Der Gehalt der Stammlösung betrug 10 mg Cu/ml. Entsprechendes Verdünnen ergab Arbeitslösungen der jeweils gewünschten Kupferkonzentration.

3. *Säuren*. Salz-, Schwefel-, Salpeter- und Perchlorsäure p.a. der Firma Merck.

4. *Metallsalze*. Es wurden Lösungen der Chloride in Wasser bzw. verdünnter

Salzsäure verwendet. Der Kupfergehalt der Lösungen war, wie besonders geprüft wurde, zu klein, um flammenphotometrisch erfaßt zu werden.

5. *Organische Lösungsmittel.* Präparate des Reinheitsgrades DAB 6 wurden vor Gebrauch frisch destilliert.

6. *Wasser.* Es wurde ausschließlich aus Quarzgefäßen doppelt destilliertes Wasser verwendet.

Messweise

Die Emission des Kupfers wurde bei 324,8 oder 327,4 $m\mu$ gemessen. Beide Linien sind Grundlinien, die zur Selbstumkehr neigen, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist. Im allgemeinen wurde mit der empfindlicheren Linie bei 324,8 $m\mu$ gearbeitet, obwohl hier die Neigung zur Selbstabsorption größer ist. Vor der Auswertung der

Messung wurde von dem bei der Kupferlinie 324,8 (bzw. 327,4) $m\mu$ an der Skala angezeigten Wert das arithmetrische Mittel aus den bei 324,0 und 325,5 $m\mu$ (bzw. 327,0 und 328,0 $m\mu$) gemessenen Werten als Untergrund abgezogen. Der Flammenuntergrund verläuft, wie besondere Messungen zeigten, im Bereich von 324,0 bis 325,5 (bzw. 327,0—328,0) $m\mu$ einigermaßen ruhig und nach kürzeren Wellenlängen hin schwach ansteigend. Durch die bei zwei Wellenlängen durchgeführte Untergrundmessung wird man zwangsläufig auf das Vorhandensein solcher Elemente aufmerksam gemacht, die koinzidierende Linien oder Banden emittieren und so das Analysenergebnis verfälschen würden; der Untergrund bei 324,0 und 325,5 $m\mu$ (bzw. 327,0 und 328,0 $m\mu$) wird dann in unterschiedlicher Weise angehoben.

Jeder einzelne Meßwert ist das Mittel aus je 8—10 Einzelablesungen, die jeweils bei der Wellenlänge der benutzten Kupferlinie und den beiden zur Untergrundmessung verwendeten Wellenlängen während des Versprühens ein und derselben Lösung in Abständen von 3—5 sec vorgenommen wurden.

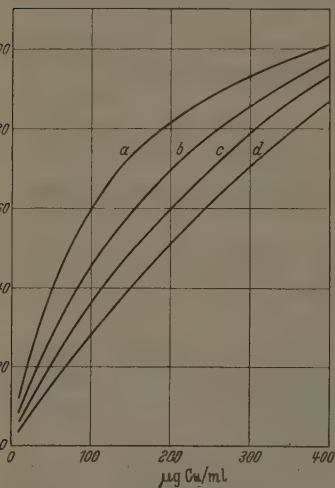


Abb. 1. Eichkurven beim Versprühen wässriger Kupferlösungen. *a*) Messung bei 324,8 $m\mu$; $C_2H_2-O_2$ -Flamme; *b*) Messung bei 324,8 $m\mu$; H_2-O_2 -Flamme. *c*) Messung bei 327,4 $m\mu$; $C_2H_2-O_2$ -Flamme. *d*) Messung bei 327,4 $m\mu$; H_2-O_2 -Flamme

Die Spaltbreite betrug bei den Versuchen zu den Abschnitten A, B und C 0,05 mm, bei denen zu D und E 0,04 mm; das entspricht effektiven Bandbreiten von 0,46 $m\mu$ bzw. 0,37 $m\mu$.

Um das konstante Arbeiten der Apparatur zu kontrollieren, wurden zwischen den Messungen der zu untersuchenden Lösungen in geeigneten Abständen Eichlösungen von stets der gleichen Zusammensetzung versprüht; falls notwendig, wurde mit den elektrischen Regelorganen am Anzeigergerät auf eine früher erreichte Empfindlichkeit nachgestellt.

A. Der Einfluß oberflächenaktiver Substanzen

Eine Verringerung der Oberflächenspannung wässriger Analysenlösungen, wie sie z. B. durch Netzmittelzusatz zu erreichen ist, führt zu einer Verbesserung der Empfindlichkeit flammenphotometrischer

Bestimmungen. Es dürfte dies zweifellos auf eine hierdurch bewirkte Verkleinerung der bei der Zerstäubung erhaltenen Tröpfchen zurückzuführen sein. Bei Versuchen mit „Prilflüssig“ (Handelsprodukt der Firma Henkel, Düsseldorf) und „Foryl D“ (Handelsprodukt der Firma Dehydag, Düsseldorf)* fanden wir, daß dadurch die Empfindlichkeit bis auf etwa das Doppelte derjenigen gesteigert werden kann, die mit rein wäßrigen Lösungen erhalten wird. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, nimmt die Empfindlichkeit bei zu großem Netzmittelzusatz wieder ab, ein Effekt, der von anderer Seite¹⁰ bei entsprechenden Untersuchungen mit den Alkalimetallen ebenfalls beobachtet wurde. Wir fanden, daß die Zeit, während welcher eine bestimmte Menge Probelösung durch die Kanüle angesaugt und versprüht wird, bei steigendem Netzmittelzusatz derart zunimmt, daß dies wenigstens als Hauptgrund für die Empfindlichkeitsabnahme anzusehen ist. Die Verhältnisse werden qualitativ überhaupt nicht und quantitativ nur geringfügig verändert, wenn anstelle der H_2-O_2 -Flamme die $C_2H_2-O_2$ -Flamme verwendet wird.

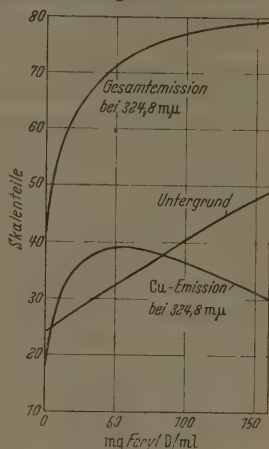


Abb. 2
Der Einfluß von „Foryl D“ bei der flammenphotometrischen Kupferbestimmung

B. Der Einfluß organischer Lösungsmittel

Es wurden unterschiedliche Mengen verschiedener organischer Lösungsmittel mit wäßrigen Kupferlösungen gemischt. Die erhaltenen Lösungen enthielten jeweils $10 \mu g$ Cu/ml. Diese Lösungen wurden in die H_2-O_2 -Flamme versprüht, die Gasdrücke betragen 250 mm WS H_2 und $0,20 \text{ kg/cm}^2$ O_2 . Die Ergebnisse der Versuche zeigt Tab. 1. Außer der Zusammensetzung der versprühten Lösungen (Spalten 2 und 3) sind hier die für die Cu-Emission (Skalenausschlag bei $324,8 \text{ m}\mu$ minus Mittel aus Skalenausschlägen bei $324,0$ und $325,5 \text{ m}\mu$) erhaltenen Werte angegeben (Spalte 4). Zur Erleichterung des Vergleichs sind die für die Cu-Emission gefundenen Skalenteile jeweils durch die Zahl der Skalenteile dividiert, die beim Versprühen rein wäßriger Kupferlösungen gemessen werden. Die Zahlen in dieser Spalte geben also an, um wieviel die Empfindlichkeit der Kupferbestimmung beim Versprühen einer Lösung der angegebenen Zusammensetzung größer ist, als beim Versprühen rein wäßriger Kupferlösungen. Ferner ist die Zeit angegeben, während welcher 5 ml der betreffenden Lösung versprüht werden (Spalte 5).

Wie die Zahlen in Spalte 4 zeigen, wird bei gleichen prozentischen Zusätzen die größte Steigerung der Bestimmungsempfindlichkeit durch

* „Foryl D“, ein wasserlösliches nichtionogenes Fettalkohol-äthylenoxyd-kondensationsprodukt, und eine Anzahl weiterer oberflächenaktiver Substanzen wurden uns freundlicherweise von der Firma Dehydag zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Tabelle 1. *Emissionssteigernde Wirkung verschiedener organischer Lösungsmittel im Gemisch mit Wasser*

1	2	3	4	5
Vers.- Nr.	Lösungsmittel	Zusatz in Vol.-%	Cu-Emission als Verh. zur Cu-Emission wäBr. Lösung	Versprühzzeit sec/5 ml
1	Wasser	100	1,0	195
2	Methanol	40	4,0	218
3	Methanol	60	5,3	205
4	Methanol	80	8,1	169
5	Äthanol	40	4,0	265
6	Äthanol	60	4,7	299
7	Äthanol	80	6,2	256
8	n-Propanol	40	3,7	282
9	n-Propanol	60	4,8	334
10	i-Propanol	40	3,8	280
11	i-Propanol	60	4,9	323
12	Äthylenglykol	40	2,0	414
13	Äthylenglykol	60	1,0	573
14	Glycerin	40	1,6	308
15	Glycerin	60	1,2	552
16	Acetaldehyd	40		
	+ Methanol	20	4,8	266
17	Acetaldehyd	40		
	+ Methanol	40	4,1	412
18	Aceton	40	4,9	164
19	Aceton	60	6,8	147
20	Aceton	80	> 10*	138
21	Dioxan	40	4,3	211
22	Dioxan	60	6,8	242
23	Ameisensäure	40	1,7	179
24	Ameisensäure	60	2,0	194
25	Essigsäure	40	2,3	204
26	Essigsäure	60	3,0	244
27	Pyridin	40	3,7	212
28	Pyridin	60	4,3	244

* Hier lag der Ausschlag außerhalb des Skalenbereichs, so daß nur Schätzung möglich war.

Aceton erreicht, dann folgen Dioxan, Methanol, die anderen einwertigen Alkohole, das Gemisch Acetaldehyd-Methanol und schließlich Pyridin. Der durch Äthylenglykol, Glycerin, Ameisensäure oder Essigsäure erreichbare Empfindlichkeitsgewinn ist vergleichsweise gering. Wir arbeiteten deshalb bei den weiteren Versuchen mit Acetonzusätzen. Bei der flammenphotometrischen Bestimmung des Silbers hat RATHJE⁹ ebenfalls Aceton als Zusatz verwendet. Andere Lösungsmittel hatten auch hier einen etwas geringeren Gewinn an Empfindlichkeit gebracht. Die Verhältnisse sind demnach beim Kupfer und Silber ähnlich. Bei Untersuchungen über den Einfluß eines Lösungsmittelzusatzes auf die

Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Bestimmung von Alkalimetallen und Calcium hatte SIEBERT¹⁰ gefunden, daß dort ein Alkoholzusatz dem Zusatz von Aceton vorzuziehen ist.

Obwohl die Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Kupferbestimmung mit steigendem Lösungsmittelzusatz zunimmt, wählten wir für unsere weiteren Versuche einen Acetonzusatz von 40 Vol.-%. Der eine Grund hierfür ist, daß der Flammenuntergrund bei Versprühen 80 Vol.-% Aceton enthaltender Lösungen im hier interessierenden Wellenlängengebiet beträchtlich höher liegt als bei 40%igen Lösungen. Ferner erreicht man bei mäßigen Acetonzusätzen zu einer wäßrigen Lösung bestimmter Kupferkonzentration eine größere Empfindlichkeit der Kupferbestimmung als bei großen. Bei hohem Acetongehalt ist zwar die Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Bestimmung selbst am größten, doch wird bei starkem Verdünnen mit Aceton der Kupfergehalt der Analysenlösung gegenüber dem der Ausgangslösung schließlich so stark verringert, daß der Ausschlag am Anzeigegerät kleiner wird. Ein Arbeiten mit Lösungen, die mehr als 40 Vol.-% Aceton enthalten, ist deshalb nur dann sinnvoll, wenn man die wäßrige Probelösung vorher eindampft.

C. Der Einfluß des Säuregehaltes wäßrig-acetonischer Kupferlösungen

Es wurden Lösungen versprüht, die $10\text{ }\mu\text{g Cu/ml}$, unterschiedliche Mengen an Salz-, Schwefel-, Salpeter- und Perchlorsäure und 40 Vol.-% Aceton enthielten. Die Arbeitsbedingungen waren im übrigen die gleichen wie bei den unter B beschriebenen Versuchen. Die bei verschiedenen Säuregehalten für die Kupferemission gemessenen Skalenteile wurden auf den beim Versprühen säurefreier wäßrig-acetonischer Lösungen gleichen Kupfergehaltes gemessenen Ausschlag bezogen. Dieser wurde gleich 100 gesetzt. Die so umgerechneten Werte sind in Abb. 3 gegen die Säurenormalität aufgetragen, wie man sie errechnet, wenn die zugegebenen Säuremengen auf das Gesamtvolumen der wäßrig-acetonischen Lösung bezogen werden.

Wie man sieht, beeinflussen Salz- und Perchlorsäure die Ergebnisse nur bei Gehalten über 1 n; die Werte nehmen dann ab. Schwefelsäure verursacht Minusfehler, und zwar schon bei Konzentrationen oberhalb etwa 0,25 n. Bei salpetersauren Lösungen ist zunächst eine Tendenz zu Plusfehlern erkennbar, erst eine Steigerung der Salpetersäurekonzentration über etwa 1 n bewirkt auch hier eine Abnahme der Kupferemission. Wie entsprechende Messungen zeigen, ist der Hauptgrund für die Abnahme der Kupferemission bei höheren Säurekonzentrationen das Zunehmen der Versprühzeiten solcher Lösungen. Versuche, die mit der $\text{C}_2\text{H}_2\text{—O}_2$ -Flamme durchgeführt worden sind, zeigen, daß sich die Verhältnisse nur unwesentlich ändern, wenn anstelle von Wasserstoff als Brenngas Acetylen verwendet wird.

Man arbeitet daher zweckmäßig mit salz- oder perchlorsauren Lösungen und Säuregehalten bis zu maximal 1 n. Nimmt man einen Bestimmungsfehler von bis zu $\pm 5\%$ in Kauf, so kann man bis zu dieser

Säurekonzentration auch mit schwefel- oder salpetersauren Lösungen arbeiten und eine Eichkurve verwenden, die mit säurefreien wäßrig-acetonischen Kupferlösungen aufgestellt worden ist.

Der Einfluß der Säureart und -konzentration scheint bei rein wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösungen anders zu sein als bei wäßrig-acetonischen Lösungen, denn nach den unter² und ⁷ genannten Autoren liegen die Verhältnisse dort etwas anders. Entsprechende vergleichende

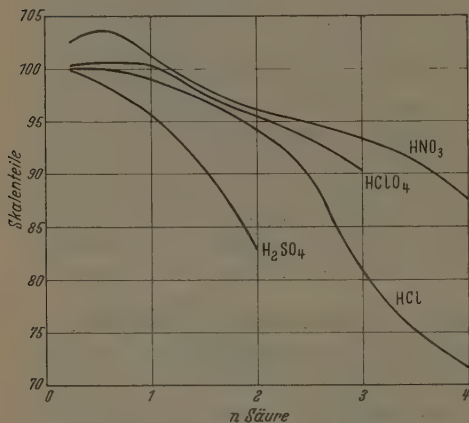


Abb. 3. Der Einfluß von Säureart u. -normalität bei der flammenphotometrischen Kupferbestimmung

Versuche sind allerdings nicht durchgeführt worden. In den zitierten Arbeiten ist mit Geräten anderen Typs gearbeitet worden, so daß nicht aus geschlossen werden kann, daß hierbei auch die Bauweise der BrennerZerstäuber-Kombination möglicherweise eine Rolle spielt.

D. Der Einfluß der Kationen

Störungen der flammenphotometrischen Kupferbestimmung sind bei Anwesenheit von Eisen², Kobalt², Nickel², Magnesium², Mangan⁵ und Natrium⁶ beobachtet worden. Neben dem Einfluß dieser Elemente haben wir auch das Verhalten einiger anderer geprüft, entweder, weil sie wie Cd, Sn, Zn Linien aussenden, die nahe bei den zur Analyse verwendeten Kupferlinien liegen, oder weil ihr Einfluß wegen der Zusammensetzung der zu analysierenden Substanzen besonders interessiert.

Die untersuchten Lösungen waren 0,5 n salzsauer und enthielten neben 20 µg Cu/ml wechselnde Mengen anderer Metalle (siehe Tab. 2) und 40 Vol-% Aceton. Bei diesen Versuchen wurde mit einer Spaltbreite von 0,04 mm, entsprechend einer effektiven Bandbreite von 0,37 mµ und der C₂H₂—O₂-Flamme (Gasdrucke: 250 mm WS C₂H₂ und 0,30 kg/cm² O₂) gearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wenn anstelle des Acetylens als Brenngas Wasserstoff verwendet wurde (Gasdrucke: 250 mm WS H₂ und 0,20 kg/cm² O₂), so veränderten sich die Verhältnisse qualitativ überhaupt nicht, quantitativ nur unwesentlich. Die Messungen wurden bei 324,8 mµ bzw. bei 324,0 und 325,5 mµ durchgeführt, wie es im Abschnitt „Meßweise“ beschrieben ist.

Die Abweichungen liegen in der weitaus überwiegenden Zahl unter ± 3%, diese Fehler müssen als Streuung der Messungen betrachtet werden. Deutliche Abweichungen, die größer sind als der Meßfehler,

findet man nur beim Al, Cd, Co, Fe, Ni und Sn, während die übrigen 8 untersuchten Elemente in den hier angewandten Mengen ohne erkennbaren Einfluß bleiben.

Die durch Nickel oder Kobalt verursachte Störung der flammenphotometrischen Kupferbestimmung läßt sich weitgehend vermeiden,

Tabelle 2. *Der Einfluß von Kationen auf die flammenphotometrische Bestimmung des Kupfers*

1	2	3	4	5
Angewandt		Gew.-Verh. Cu : Metall	Gefunden $\mu\text{g Cu}$	Abweichung in %
Metall	in mg/ml			
Al	2,0	1:100	20,5	+ 2,5
Al	5,0	1:250	19,8	— 1,0
Al	10,0	1:500	18,6	— 7,0
Ba	1,0	1: 50	19,9	— 0,5
Ca	1,0	1: 50	20,0	$\pm$ 0
Cd	5,0	1:250	20,2	+ 1,0
Cd	10,0	1:500	19,0	— 5,0
Co	2,0	1:100	19,5	— 2,5
Co	5,0	1:250	18,9	— 5,5
Cr	5,0	1:250	20,2	+ 1,0
Cr	10,0	1:500	19,3	— 3,5
Fe	5,0	1:250	20,3	+ 1,5
Fe	10,0	1:500	23,5	+17,5
K	1,0	1: 50	20,2	+ 1,0
Mg	5,0	1:250	20,0	$\pm$ 0
Mg	10,0	1:500	19,8	— 1,0
Mn	1,0	1: 50	19,8	— 1,0
Na	1,0	1: 50	19,8	— 1,0
Ni	1,0	1: 50	20,6	+ 3,0
Ni	5,0	1:250	28,0	+40,0
Ni	10,0	1:500	33,8	+69,0
Sn	2,0	1:100	20,0	$\pm$ 0
Sn	5,0	1:250	21,5	+ 7,5
Sn	10,0	1:500	23,0	+15,0

wenn man die Bestimmung mit der Linie 327,4 $m\mu$ durchführt und von dem hier gefundenen Ausschlag das Mittel aus den bei 327,0 und 328,0 $m\mu$ gemessenen Werten als Untergrund abzieht. Die für gleiche Kupferkonzentrationen gefundenen Ausschläge sind dann allerdings um etwa 30% kleiner als beim Arbeiten mit der Linie 324,8.

Um Hinweise auf mögliche Störungsursachen zu erhalten, haben wir die Flammenspektren, die beim Versprühen reiner Kupferlösungen bzw. solcher Lösungen, die neben Kupfer wechselnde Überschüsse eines störenden Elementes enthielten zwischen 323,0 und 329,0 $m\mu$ vermessen. Dabei ergab sich folgendes: Die *Nickellinie* 324,3 $m\mu$ hebt die bei der

Kupferlinie 324,8 $m\mu$ gemessenen Werte stärker an als das Mittel aus den Untergrundmessungen bei 324,0 und 325,5 $m\mu$; es werden dadurch Plusfehler für Kupfer hervorgerufen. Im Wellenlängengebiet oberhalb 326 $m\mu$ bewirkt die Nickellinie 324,3 $m\mu$ nur ein gleichmäßiges Anheben des Flammenuntergrundes, weswegen die durch Differenzbildung gefundene Emission der Kupferlinie 327,4 $m\mu$ nicht beeinflusst wird. Kobalt stört deswegen, weil durch seine Linie bei 326,1 $m\mu$ der Untergrund bei 325,5 $m\mu$ stärker angehoben wird als bei 324,8 $m\mu$. Dadurch entstehen Minuswerte für Kupfer. Stärkere Abweichungen treten aber erst bei größeren Kobaltüberschüssen auf, da unter den hier angewandten Arbeitsbedingungen die Empfindlichkeit der Kobaltlinie 326,1 $m\mu$ etwa 1000 mal geringer ist als die der Kupferlinie 324,8 $m\mu$. Bei 327,0, 327,4 und 328,0 $m\mu$ wird der Flammenuntergrund durch Kobalt nur geringfügig und in fast gleichem Ausmaß angehoben. Erst bei einem Verhältnis $\text{Co}:\text{Cu} > 250:1$ macht sich bemerkbar, daß der Untergrund bei 327,0 $m\mu$ etwas stärker angehoben wird als bei 327,4 $m\mu$; dadurch werden auch hier schließlich Minuswerte für Kupfer gefunden. Beim Cadmium sind die Verhältnisse den beim Kobalt beschriebenen weitgehend ähnlich, nur ist die Cadmiumlinie 326,1 μ unter den hier angewandten Anregungsbedingungen etwa 4 mal so stark wie die des Kobalts. Die durch Anheben des Untergrundes bei 325,5 $m\mu$ bzw. 327,0 $m\mu$ bedingten Fehler der Kupferbestimmung treten deshalb bereits bei geringeren Konzentrationen in Erscheinung als beim Kobalt. Daß bei Anwesenheit von Aluminium Minusfehler gefunden werden, ist bei flammenphotometrischen Bestimmungen anderer Elemente wiederholt beobachtet worden. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß die Ursache hierfür ein zwischenzeitliches Auftreten schwer flüchtiger Verbindungen der zu bestimmenden Elemente mit Aluminiumoxyd vielleicht spinellartigen Charakters ist, wodurch die Konzentration an anregbarer Substanz in der Flamme verringert wird. Ebenso wie beim Aluminium muß auch beim Eisen und Zinn die Masse dieser Elemente entfernt werden, wenn sie in einer Menge vorliegen, die wesentlich mehr als etwa das 100fache der zu bestimmenden Kupfermenge ausmacht.

E. Beleganalysen

Nachdem durch Versuche die für die flammenphotometrische Kupferbestimmung günstigen Arbeitsbedingungen und die Fehlermöglichkeiten erkannt waren, wurde eine Anzahl verschiedenartig zusammengesetzter Substanzen auf ihren Kupfergehalt untersucht.

Die Proben wurden in Säuren gelöst. Falls sich dabei Kieselsäure in merklicher Menge abgeschieden hatte, wurde diese abfiltriert. Völlige Beseitigung der Kieselsäure wurde nicht angestrebt. Von den anschließend auf ein bekanntes Volumen aufgefüllten salz-, salpeter-, perchlor- oder auch bromwasserstoffsäuren Lösungen

wurde ein abgemessener Teil mit Wasser und Aceton in solchen Mengen versetzt, daß die erhaltene Lösung 40 Vol-% Aceton enthielt und einen Kupfergehalt von höchstens 30 $\mu\text{g/ml}$ besaß. Die Lösungen waren zwischen 0,5 und 1 n sauer. Falls notwendig, wurde statt Wasser, Salzsäure geeigneter Konzentration zum Verdünnen verwendet. Wenn der Kupfergehalt dem Beobachter auch der Größenordnung nach unbekannt war, wurde der ungefähre Gehalt durch Vorversuche ermittelt. Von den untersuchten Substanzen (siehe Tab. 3) wurden die Proben 1,

Tabelle 3. *Beleganalysen von Materialien mit bekanntem Cu-Gehalt*

1 Probe Nr.	2 Art der Probe Hauptbestandteile in %	3 Anderweitig bestimmt %	4 Cu Gefunden % Cu			
1	Zn-Legierung 96 Zn, 3 Al	$0,54 \pm 0,01$	0,50 0,52	0,54 0,54	0,51 0,54	+ ++
2	Zn-Legierung 95 Zn, 4 Al	$0,41 \pm 0,01$	0,42 0,39	0,41 0,40	0,41 0,40	+ ++
3	Messing 40 Zn, 3 Al, 2 Ni, 1 Fe, 1 Mn	$52,9 \pm 0,2$	53,3 52,5	52,9 53,1	53,4 53,7	+ ++
4	Zinkerz 55 Zn, 5 Cd, 4 Pb, 30 Si	$3,10 \pm 0,18$	2,91 2,96	2,89 2,90	2,94 2,92	+ ++
5	Al-Legierung 94 Al, 6 Si	$2,04 \pm 0,10$	1,92 1,94	1,96 1,94	1,92 1,93	+ ++
6	Al-Legierung 92 Al, 1 Mg, Mn, Fe, Si	$3,58 \pm 0,02$	3,59 3,51	3,52 3,50	3,56 3,51	+ ++
7	Al-Legierung 86 Al, 12 Si, 1 Mg, Fe, Ti	$0,92 \pm 0,04$	0,89 0,90	0,89 0,91	0,89 0,90	+ ++
8	Al-Legierung 92 Al, 3 Fe, Si, Mn, Mg	$3,57 \pm 0,05$	3,40 3,43	3,46 3,46	3,47 3,48	+ ++
9	Sn—Sb-Legierung 79 Sn, 12 Sb	$5,50 \pm 0,20$	5,38 5,49	5,38 5,45	5,43 5,49	+ ++
10	Monelmetall 41 Ni, Fe, Al, Co, Zn	$55,58 \pm 0,2$	55,3 55,9	55,8 55,8	55,5 56,0	+ ++

+ Diese Werte wurden mit der $\text{C}_2\text{H}_2\text{—O}_2$ -Flamme erhalten.

++ Diese Werte wurden mit der $\text{H}_2\text{—O}_2$ -Flamme erhalten.

2 und 4 mit Perchlorsäure, 3 und 10 mit Salpetersäure, 5, 6, 7 und 8 mit Salzsäure und 9 mit Bromwasserstoffsäure — Brom gelöst. Probe 9 wurde zur Beseitigung der Hauptmenge Zinn mit Bromwasserstoffsäure — Brom abgeraucht. Zur Kupferbestimmung wurde bei den Proben 1—9 die Linie 324,8 $m\mu$ (Untergrundmessung bei 324,0 und 325,5 $m\mu$), bei Probe 10 wegen des relativ hohen Nickelgehaltes die Linie 327,4 $m\mu$ (Untergrundmessung bei 327,0 und 328,0 $m\mu$) verwendet. Die Spaltbreite betrug 0,04 mm (effektive Bandbreite 0,37 $m\mu$). Die Gasdrucke waren diejenigen, bei denen unter sonst unveränderten Bedingungen die größten Differenzen zwischen der bei 324,8 $m\mu$ gemessenen Emission und dem als Mittel aus den bei 324,0 und 325,5 $m\mu$ gemessenen Werten gefundenen Untergrund erhalten wurden: 250 mm WSC_2H_2 und 0,30 $\text{kg/cm}^2 \text{O}_2$ bzw. 250 mm WSH_2 und 0,20 $\text{kg/cm}^2 \text{O}_2$.

Die gefundenen Werte stimmen durchweg gut mit den durch mehrere unabhängige Beobachter ermittelten Sollwerten (Spalte 3) überein. Selbst bei den Proben mit hohem Kupfergehalt (3 u. 10) sind die Ergebnisse bei nicht zu hohen Ansprüchen an die Genauigkeit für eine Schnellmethode als brauchbar zu bezeichnen.

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß eines Zusatzes oberflächenaktiver Substanzen und organischer mit Wasser mischbarer Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen zu wäßrigen Kupferlösungen auf die Empfindlichkeit der flammenphotometrischen Kupferbestimmung untersucht. Der größte Gewinn an Empfindlichkeit wird durch Acetonzusatz erreicht. Salz-, Salpeter- und Perchlorsäure verursachen in Konzentrationen > 1 n, Schwefelsäure bei Konzentrationen $> 0,5$ n, Minusfehler. Al, Cd, Co, Fe, Ni und Sn verursachen Bestimmungsfehler, wenn ihre Konzentration, je nach Element verschieden, mehr als das 50–500fache der Konzentration des zu bestimmenden Kupfers beträgt. Bei einem bis zu 50fachen Überschuß wurden bei keinem von 13 untersuchten Elementen Störungen beobachtet.

Unsere Arbeit wurde durch Gaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbandes der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — gefördert, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

- ¹ BODE, H., u. H. FABIAN: diese Z. **162**, 328 (1958). — ² DEAN, J. A.: *Analyt. Chemistry* **26**, 1855 (1954); **27**, 1224 (1955); vgl. diese Z. **151**, 308 (1956). — ³ DEAN, J. A., and C. CAIN jr.: *Analyt. Chemistry* **29**, 530 (1957); vgl. diese Z. **159**, 436, (1957/58). — ⁴ DEAN, J. A., and J. H. LADY: *Analyt. Chemistry* **28**, 1887 (1956); vgl. diese Z. **157**, 303 (1957). — ⁵ HASLER, A.: Diss. ETH Zürich 1940. — ⁶ HERRMANN, R.: *Z. exper. Med.* **126**, 334 (1955). — ⁷ MANNA, L., D. H. STRUNK and S. L. ADAMS: *Analyt. Chemistry* **28**, 1070 (1956); vgl. diese Z. **155**, 350 (1957). — ⁸ MASSEY, H. F.: *Analyt. Chemistry* **29**, 365 (1957); vgl. diese Z. **159**, 71 (1957/1958). — ⁹ RATHJE, A. O.: *Analyt. Chemistry* **27**, 1583 (1955); vgl. diese Z. **153**, 137 (1956). — ¹⁰ SIEBERT, H., u. S. RAPOPORT: diese Z. **150**, 81 (1956).

Prof. Dr. HELMUT BODE, Hannover, Körnerstr. 6

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die photometrische Bestimmung von Kupfer als Kupfer(II)-aminoacetat

Von
MAX ZIEGLER

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 2. Mai 1958)

Allgemeine Gesichtspunkte

Kupfer(II)-salze bilden in wäßriger Lösung auf Zusatz von Aminoessigsäure aminoessigsäures Kupfer, das sich bei höheren Konzentrationen in Form von blau gefärbten Kristallnadeln ausscheidet. Auch weniger konzentrierte Lösungen von aminoessigsäurem Kupfer sind erheblich stärker blau gefärbt als die ursprünglich vorliegenden Kupfer(II)-salzlösungen. Nach H. LEY¹ beruht diese Farbverstärkung auf der Bildung einer Innerkomplexverbindung, welche nur in sehr geringem Maße dissoziiert ist und sich mithin durch große Beständigkeit auszeichnet. Es liegt nahe, die genannte Farbintensivierung zur photometrischen Bestimmung von Kupfer(II)-salz heranzuziehen.

Die analytisch-photometrischen Bedingungen

Das die Blaufärbung verursachende Absorptionsmaximum liegt bei 735 m μ (siehe Abb. 1). Wie die weitere Prüfung zeigt, hängt die Intensität der Blaufärbung jedoch auch etwas vom pH-Wert der Lösung ab. Im pH-Bereich 2,9–4,1 ist die Extinktion konstant und steigt dann zu Werten an, die um 50% höherliegen (siehe Abb. 2).

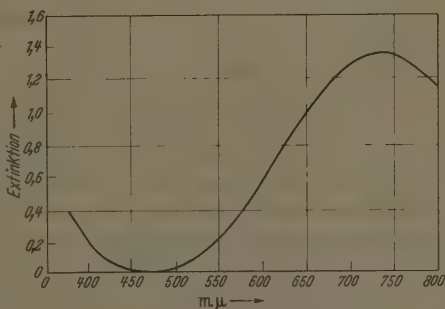


Abb. 1. Absorptionsspektrum wäßriger
Kupfer(II)-aminoacetatlösung

Im Fall der Kupferbestimmung wird die vorliegende Legierung am besten in Salpetersäure gelöst. Dampft man die überschüssige Säure bis auf eine kleine Menge

(etwa 0,5 ml) ab, so ist es möglich, mit Aminoessigsäure und Natriumcitrat* so weit abzupuffern, daß die Messung im Bereich p_H 2,9—4,1 erfolgen kann. Als Reagens, das gleichzeitig puffert, wird daher eine 10%ige Lösung von Aminoessigsäure p.a. benutzt, die 4% Natriumcitrat p.a. enthält. Die Pufferkapazität von dieser Lösung wird ermittelt, indem man zu jeweils 25 ml des Reagens steigende Mengen konz.

Salpetersäure zusetzt, auf 100 ml auffüllt und den p_H -Wert feststellt. Dabei ergeben sich bei 0,3, 0,5, 0,7 bzw. 1,0 ml konz. Salpetersäure p_H -Werte von 4,03, 3,45, 3,10 bzw. 2,90.

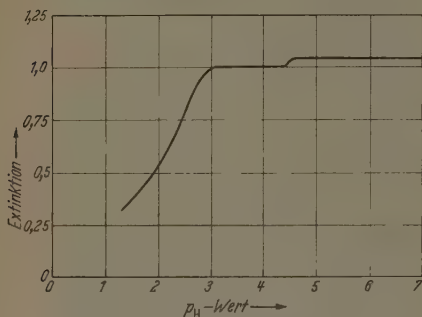


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion vom p_H -Wert

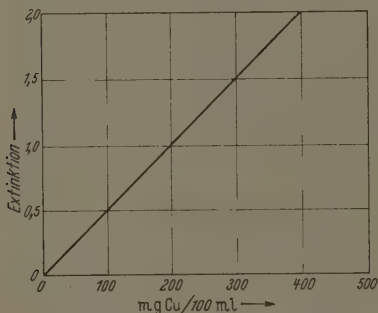


Abb. 3. Eichkurve für die Bestimmung des Kupfers bei 735 $m\mu$; Schichtlänge 10 mm

Schichtlänge bei 735 $m\mu$ gegen den Blindansatz der Reagentien photometriert wurde. Die spektrale Extinktionskurve zeigte ein ziemlich breites Maximum, so daß eine sehr exakte Einstellung der Wellenlänge bei der Messung nicht erforderlich wurde.

* Eisen(III)-salz liefert mit Citrat gelbe komplexe Eisen(III)-citrate, deren Konzentration durch Messung im violettblauen Spektralbereich in der gleichen Lösung bestimmt oder auch auf dieser extrahiert werden kann. Hierüber wird berichtet werden.

** Zumal dann, wenn man Na_2CO_3 -Lösung zum Abstumpfen benutzt.

Hieraus ist ersichtlich, daß das Abdampfen der Säure nach erfolgter Auflösung des Probenmaterials nicht bis auf ein streng begrenztes Volumen erfolgen muß**, und die Benutzung von 25 ml Reagenslösung ausreicht, um eine Lösung, die 0,3—1,0 ml Salpetersäure/100 ml enthält, in den p_H -Bereich 2,9—4,1 einzustellen, und auch die Reaktion zwischen Kupfer(II)-salz und Aminoessigsäure vollständig ablaufen zu lassen.

Die Eichkurve folgte dem Lambert-Beerschen Gesetz. Die Kurve (siehe Abb. 3) wurde unter Benutzung von Kupfernitrat, 0,5 ml konz. Salpetersäure und 25 ml Reagenslösung aufgestellt, wobei auf 100 ml Endvolumen aufgefüllt und in Küvetten von 10 mm

Spezifitätsuntersuchungen

Die Reaktion ist nach verschiedenen Richtungen hin in bezug auf ihre Spezifität untersucht worden. Wie aus der Tab. 1 zu-ersehen ist, werden durch die Ionen Co^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} und Mn^{2+} keine Störungen verursacht, wenn man, wie vorgesehen, mit 25 ml Reagenslösung arbeitet. Andere Ionen, wie Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} und Cr^{3+} stören erst von größeren Mengen an (siehe Tab. 1).

Tabelle 1. Spezifitätsuntersuchungen für die Bestimmung des Kupfers

Cu-Menge	Begleitlon	Menge	Abweichung der Extink- tion vom theoret. Wert in %	Cu-Menge	Begleitlon	Menge	Abweichung der Extink- tion vom theoret. Wert in %
mg		mg		mg		mg	
100	Zn^{2+}	100	+ 0,2	200	Co^{2+}	400	± 0
100	Zn^{2+}	100	+ 0,1	200	Co^{2+}	600	+ 0,5
100	Zn^{2+}	200	+ 0,8	200	Co^{2+}	1000	± 0
100	Zn^{2+}	200	+ 0,5	200	Co^{2+}	2000	- 0,5
200	Zn^{2+}	100	+ 0,5	200	Sn^{4+}	20	- 0,5
200	Zn^{2+}	200	+ 0,3	200	Sn^{4+}	100	± 0
100	Mn^{2+}	100	- 0,8	100	Ni^{2+}	20	+ 0,2
100	Mn^{2+}	200	- 1,0	100	Ni^{2+}	30	+ 1,0
100	Al^{3+}	100	+ 0,8	100	Ni^{2+}	50	+ 2,0
100	Al^{3+}	200	+ 0,6	100	Co^{2+}	200	- 0,2
200	Fe^{3+}	2,5	+ 0,5	100	Co^{2+}	500	± 0
200	Fe^{3+}	4,0	+ 0,8	100	Co^{2+}	1000	- 0,4
200	Fe^{3+}	6,0	+ 1,5	100	Cr^{3+}	10	+ 0,4
200	Fe^{3+}	10,0	+ 3,0	100	Cr^{3+}	20	+ 1,0
200	Fe^{3+}	12,0	+ 4,0				

Da Eisen in den meisten Kupferlegierungen in Gehalten unter 10% und Nickel unter 10% auftritt, sind von diesen Komponenten keine bemerkenswerten Störungen zu erwarten. Zink und Leichtmetalle sowie die Ionen der Alkalimetalle stören auch bei sehr großen Überschüssen die Bestimmung nicht.

Anwendung des Verfahrens

Gemäß dem Bereich der Bestimmungsmöglichkeit des Kupfers kommt die Reaktion besonders für die Untersuchung von Messing und Bronze in Betracht.

Arbeitsvorschrift. Die vorliegende Legierung wird in jedem Fall mit konz. Salpetersäure in Lösung gebracht. Man dampft die überschüssige Säure bis auf etwa 0,5 ml ab (jedenfalls auf weniger als 1 ml)*, verdünnt mit etwa 20 ml Wasser, überführt die Lösung in einen Meßkolben von 100 ml Inhalt, fügt 25 ml Reagenslösung hinzu und füllt bis zur Marke auf. Es wird bei 735 m μ gemessen. Beim Vorliegen zinnhaltiger Legierungen wird die entstandene Zinnsäure vor der Messung abfiltriert. Feinste Partikel davon werden vom Citrat gelöst.

* Beziehungsweise man stumpft größere Mengen Säure mit Na_2CO_3 -Lösung ab.

Die Tab. 2 zeigt, daß beim Gebrauch von 60—300 mg der betreffenden Legierungen reproduzierbare Bestimmungen durchführbar sind, wenn man von solchen mit Kupfergehalten zwischen 40 und 95% Cu ausgeht.

Tabelle 2

Kupfer				Zusammensetzung der Probe					
Legierung	gegeben %	gefunden %	Einwaage	Cu %	Zn %	Fe %	Pb %	Ni %	sonstige Bestand- teile %
Messing-I/9	52,02	52,0	1,0 g 1/10	52,02	Rest	0,90	—	4,90	1,84 Mn
		52,0	1,0 g 1/5						
		52,0	0,4 g 1/1						
Messing-I/10	52,73	52,5	1,0 g 1/10	52,73	Rest	0,92	—	2,06	1,95 Al 1,96 Mn
		52,6	1,0 g 1/5						
		53,0	0,5 g 1/1						
Messing-7	59,55	59,7	2,0 g 1/25	59,55	Rest	0,16	2,05	0,12	0,19 Sn
		59,3	2,0 g 1/25						
		59,5	2,0 g 1/12,5						
Messing-I/8	54,9	54,5	120 mg	54,90	Rest	0,82	—	2,15	—
		54,9	110 mg						
		54,9	220 mg						
Messing RG 9 II 12	85,2	84,7	60 mg	85,20	3,43	0,22	2,24	0,20	8,40 Sn 0,29 Sb
		85,1	100 mg						
		85,2	200 mg						
Bronze-II/14	90,16	90,1	60 mg	90,16	0,08	0,02	0,07	0,04	9,52 Sn
		90,1	90 mg						
		90,2	100 mg						

Die auftretenden Fehler liegen durchschnittlich bei 0,15%. Für die betriebsmäßige Serienuntersuchung ist das Verfahren recht einfach in der Anwendung.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER, Direktor des anorgan.-chemischen Instituts, danke ich für die Förderung der Arbeit durch Institutsmittel.

Literatur

¹ LEY, H.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **10**, 954 (1904).

Dr. MAX ZIEGLER, Anorg.-chem. Institut der Universität, Göttingen,
Hospitalstr. 8—10

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Über die nasse Veraschung von organischem Material mit Perchlorsäure bestimmter Konzentration als Oxydationsmittel berichtet G. F. SMITH¹. Das Oxydationspotential kochender Perchlorsäure wird von ihrer Konzentration bestimmt (60%ige Perchlorsäure z. B. hat ein Redoxpotential von etwa 1,45 bis 1,50 V), so daß durch stufenweise Erhöhung der Perchlorsäurekonzentration eine gefahrlose stufenweise Oxydation der Probe unter kontrollierten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann. — *Arbeitsweise*. Die Probe (1 g) wird mit

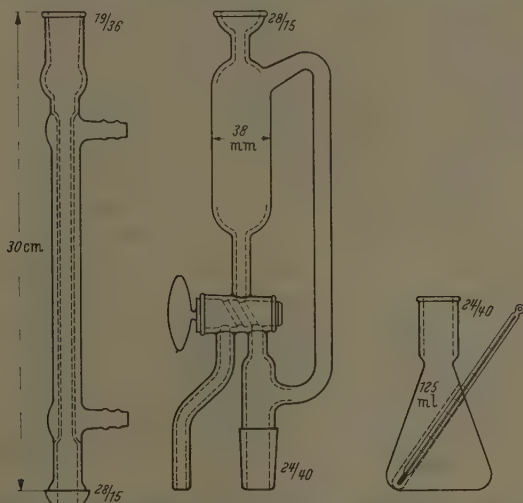


Abb. 1. Apparatur zur nassen Veraschung von organischem Material mit kochender Perchlorsäure bestimmter Konzentration nach SMITH

der Perchlorsäure bei Gegenwart von Vanadium oder Chrom als Katalysator in einer Apparatur (Abb. 1), wie sie ganz ähnlich bereits von P. O. BETHGE² beschrieben worden ist, unter Rückfluß erhitzt. Die Apparatur besteht aus dem Reaktionsgefäß (ein 125 ml-Erlenmeyer-Kolben, in den zur Temperaturkontrolle ein Thermometer eingelegt wird) und 2 Kühlaufsätzen. Der Luftkühler besitzt ein Reservoir, in dem das Kondensat gesammelt werden kann. Man läßt das Kondensat solange in das Reaktionsgemisch zurückfließen, bis eine Erhöhung der Perchlorsäurekonzentration und damit eine Erhöhung der Oxydationswirkung nötig erscheint. Auf diese Weise läßt sich das Reaktionsgemisch auf jede gewünschte

Säurekonzentration einstellen. Die Einstellung wird entweder durch Temperaturbeobachtung oder durch Messung des Kondensationsvolumens kontrolliert. Falls das Oxydationspotential von 72,5%iger Perchlorsäure zur vollständigen Veraschung der Probe nicht ausreicht, kann die Probe mit einem Gemisch aus Perchlorsäure und Schwefelsäure bzw. Salpetersäure aufgeschlossen werden. Wegen Einzelheiten in der Durchführung der Aufschlüsse von organischem Material (Cellulose, Proteine, Zucker, Gummi usw.) kann auf ausführliche Beschreibungen in der Originalarbeit verwiesen werden. Die Versuchsbedingungen der beschriebenen Verfahren (es werden Perchlorsäurekonzentrationen von 55–68% angewendet) sind zweckmäßig und doch weniger gefährlich als jene früher angegebener Verfahren, bei denen 70–72,5%ige Perchlorsäure verwendet worden ist.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 175–185 (1957). Noyes Chem. Labs., Univ., Urbana, Ill. (USA). — ² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 317 (1954); vgl. diese Z. **145**, 305 (1955). K. MACHNER

Über neue silberhaltige Katalysatoren für die Verbrennungselementaranalyse berichten J. HORÁČEK und J. KÖRBL¹. Die Katalysatoren enthalten ebenso wie das thermische Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat metallisches Silber in molekularer Dispersion^{2,3}. Die neuen Katalysatoren sind in mancher Hinsicht dem Silberpermanganatkatalysator überlegen. Die Fe-, Mn- oder Ce-Katalysatoren werden dargestellt, indem man eine Lösung von Eisen(II)-sulfat, Mangan(II)-sulfat oder Cer(III)-sulfat mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung behandelt und den entstandenen Niederschlag des silberhaltigen Metallhydroxydes auf 550° C erhitzt. Ein kobalthaltiger Katalysator wird analog, aber in Gegenwart von Natriumhydroxyd erhalten. An einer Katalysatorschicht von 35 mm Länge werden im Halbmikroverbrennungsapparat⁴ in einem Sauerstoffstrom von der Geschwindigkeit 30 ml/min, die im Falle des MnO₂ + Ag-Katalysators auf 180 ml/min gesteigert werden kann, bei 550° C etwa 15 mg sehr verschiedener organischer Substanzen, in 5–10 min vollständig verbrannt. Die Katalysatoren sind auch sehr wirksame Absorptionsmittel für Cl, J und S (der MnO₂ + Ag-Katalysator ist der wirksamste). Genauere Angaben sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

¹ Chem. and Ind. **1958**, 101–102. Inst. f. Chem., Akad. Wiss. Prag u. Forsch.-Inst. Pharm. Biochem. Prag (ČSR). — ² KÖRBL, J., (K. BLABOLIL, R. KOMERS): Collect. czech. chem. Commun. **20**, 953, 1026 (1955); **21**, 318 (1956); **22**, 222 (1957); Mikrochim. Acta **1956**, 1805; vgl. diese Z. **153**, 282, 283 (1956); **155**, 430 (1957); **157**, 34 (1957). — ³ ŠATAVA, V., u. J. KÖRBL: Chem. Listy **51**, 27 (1957); vgl. diese Z. **158**, 222 (1957). — ⁴ KÖRBL, J.: Collect. czech. chem. Commun. **20**, 1026 (1955); vgl. diese Z. **153**, 282 (1956). A. KURTENACKER

Bei der Mikro- und Halbmikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in fluorhaltigen organischen Substanzen bewährt sich nach J. HORÁČEK und J. KÖRBL¹ Mennige auf Bimsstein als Absorptionsmittel für den bei der Verbrennung gebildeten Fluorwasserstoff. Die Verbrennung erfolgt nach dem Verfahren von J. KÖRBL² im Sauerstoffstrom bei 550° C unter Verwendung des thermischen Zersetzungsproduktes von Silberpermanganat als Katalysator. Die Mennige besitzt bei der gleichen Temperatur ihre optimale Absorptionswirkung, so daß sie im Verbrennungsrohr selbst untergebracht werden kann. — *Ausführung.* Man wäscht die käufliche Mennige gründlich mit heißem Wasser, trocknet bei 105° C, vermischt im Schlickkolben im Verhältnis 3 : 1 mit ausgeglühtem Bimsstein von 0,5–1 mm Korngröße und fügt tropfenweise soviel dest. Wasser zu, daß sich beim Durchschütteln jedes Bimssteinteilchen mit Mennige umhüllt. Die Mikroverbrennungsapparatur besteht aus einem Supremax-Verbrennungsrohr von 10 mm äußerem

Durchmesser und 30 cm Länge. Die am Schnabel beginnende Füllung setzt sich aus einer 2 cm-Schicht Silberwatte, 3,5 cm Mennige-Bimsstein- und einer 4 cm langen Schicht von zersetztem Silberpermanganat, durch eine Asbestlage abgetrennt, zusammen. Der Katalysator wird vorher 2 Std bei 550° C geglüht. Der 10 cm lange elektrische Ofen erhitzt die gesamte Füllung auf 550° C. Die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs beträgt 6–8 ml/min. Nach Füllung des Rohres glüht man zur Vertreibung des Wassers 20 min im Sauerstoffstrom. Zur Absorption der Verbrennungsprodukte verwendet man die Absorptionsröhren nach PREGL. Stickoxyde absorbiert man in einem zwischen Wasser- und CO₂-Absorptionsröhren eingeschalteten Rohr mit Mangandioxyd auf Silicagel oder Aluminiumhydroxyd. Die Semimikro-Apparatur unterscheidet sich von der Mikro-Ausführung einerseits durch das längere Verbrennungsrohr (35 cm), andererseits durch die Verlängerung der Mennige-Bimssteinschicht auf 5 cm und der Silberpermanganatschicht auf 8 cm. Der elektrische Ofen ist daher 15 cm lang, die Sauerstoffströmungsgeschwindigkeit beträgt 12–14 ml/min. Zur Absorption dienen Flaschenträgergefäße. Zur Mikroanalyse wägt man 3–4 mg Substanz im Pt-Schiffchen oder in einer Capillare ein. Man verbrennt binnen 5–7 min in üblicher Weise und spült mit 100 ml Sauerstoff nach. Insgesamt läßt man 150–160 ml Sauerstoff durchströmen. Zur Semimikrobestimmung wägt man 15–20 mg Probe ein, verbrennt binnen 10–15 min. und spült 20 min nach. Die gewonnenen Ergebnisse sind bei beiden Verfahren sehr gut und zwar auch bei sonst sehr schwer verbrennbaren Substanzen, z. B. bei dem polymeren Tetrafluoräthylen (Teflon). Das Fortschreiten der Fluorabsorption läßt sich an dem Verschwinden der Mennigefarbe beobachten. Eine Füllung reicht für 20–30 Halbmikrobestimmungen. Das Verbrennungsrohr wird durch die fluorhaltigen Verbrennungsprodukte korrodiert. Das Rohr muß meist schon ersetzt werden, bevor die katalytische und die absorbierende Kapazität der Füllung erschöpft sind.

¹ Chem. Listy 51, 2132–2135 (1957) [Tschechisch]. Chem. Inst., Akad. Wiss. u. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem. Prag. — ² Chem. Listy 49, 862 (1955); vgl. diese Z. 150, 299 (1956).
H. FREYTAG

Über eine automatische Apparatur zur quantitativen Mikrobestimmung von Stickstoff berichtet F. E. CHARLTON¹. Diese besteht, von vorne beginnend, aus einem CO₂-Entwickler mit 2 Überdruckventilen (für 75 bzw. 50 mm Hg-Säule). Darauf folgt ein Verbrennungsrohr aus Quarz. Die permanente Füllung des Rohres besteht aus 2 Kupferoxyd- und 3 Kupferschichten in wechselnder Reihenfolge. Als auswechselbare Füllung dienen 2 oxydierte Kupferdrahtnetzrollen. Zwischen diese Rollen wird das Platinschiffchen gestellt. Zur besseren Oxydation wird die Substanz im Schiffchen mit feinem Kupferoxyd überschichtet. Die Temperatur des Langbrenners beträgt 710° C, die des beweglichen Brenners 900° C. Die Geschwindigkeit des Kohlendioxidstromes wird auf 2–3 Blasen/sec eingestellt. Die Dauer der Bestimmung beträgt 35 min.

¹ Analyst 82, 643–648 (1957). Chem. Def. Exp. Establ., Porton, Wilts. (England).
G. KAINZ

Zur Halbmikrobestimmung von Phosphor in fluorhaltigen organischen Verbindungen haben T. R. F. W. FENNELL, M. W. ROBERTS und J. R. WEBB¹ ein einfaches Verfahren ausgearbeitet. Die Probe wird in einer Platinbombe durch Schmelzaufschluß mit Natriumperoxyd und Kaliumnitrat unter Zugabe von Rohrzucker zersetzt, der Schmelzkuchen in Wasser gelöst und das Phosphat nach einer Modifikation der von H. N. WILSON² angegebenen Methode bestimmt. — *Arbeitsweise.* Die Probe mit einem Phosphorgehalt von 2–3 mg wird in eine 3 ml-Platinbombe eingebracht und mit einer geeigneten Zuckermenge (der Gesamtgehalt an

organischer Substanz soll 50 mg betragen), 50 mg Kaliumnitrat und 1 g Natriumperoxyd versetzt (das Peroxyd muß auf einer Platinfolie eingewogen werden). Die Bombe wird zugeschraubt und nicht länger als 30 sec in der nichtleuchtenden Flamme eines Mikrobrenners erhitzt. Man läßt 10 min abkühlen, löst die Schmelze bei bedecktem Platintiegel unter Erwärmen mit dest. Wasser, entfernt die Aufschlußbombe, erhitzt einige Minuten zur Vertreibung des Sauerstoffs, kühlt ab, gibt 2 Tropfen Indicatorlösung zu (ein Gemisch der 0,1%igen alkoholischen Lösungen von Phenolphthalein und Thymolblau im Verhältnis 2:3), läßt vorsichtig konz. Salzsäure zutropfen, bis der Indicator nach Rosa umschlägt und verkocht das Kohlendioxyd. Man dampft dann auf etwa 10 ml ein, versetzt mit 0,5 g Borsäure, filtriert und wäscht mit heißem Wasser. Das etwa 30 ml betragende Filtrat wird mit 5 ml filtrierter Natriummolybdatlösung (15 g in 100 ml dest. Wasser, in Polyäthylingefäß hergestellt.) und 5 ml konz. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt. Man gibt zu der siedenden Lösung tropfenweise und unter ständigem Schütteln erst langsam und dann schneller insgesamt 5 ml Chinolinhydrochloridlösung (20 ml redestilliertes Chinolin werden in einem Gemisch aus 800 ml heißem Wasser und 25 ml konz. Salzsäure gelöst, die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, filtriert und auf 1 l verdünnt), läßt die Fällung 15 min auf dem Wasserbad absitzen, kühlt anschließend unter fließendem Wasser ab, dekantiert die überstehende Flüssigkeit über eine dichte, etwa 0,5 cm starke Filterschleimpackung, wäscht den Niederschlag unter Dekantieren 2mal mit je 4 ml verdünnter Salzsäure (1 + 9), spült ihn dann mit kaltem Wasser auf das Filter und wäscht den Kolben und das Filter portionsweise mit kaltem Wasser, bis das Eluat säurefrei ist (Lackmus). Anschließend überführt man den Niederschlag mit dem Filterschleim wieder quantitativ in den Kolben, spült den Trichter mit Wasser aus, bis das Volumen etwa 20 ml beträgt, löst den Niederschlag unter Schütteln in 10 ml 0,5n Natronlauge, gibt 3 Tropfen der Indicatorlösung zu und titriert den Laugeüberschuß mit 0,5n Salzsäure (Mikroburette). Gegen Ende der Titration ist ein Farbwechsel von Violett nach Hellgrün zu beobachten. Der Titrationsendpunkt wird durch einen sehr scharfen Farbumschlag nach Fahlgelb angezeigt. 1 ml 0,5n Natronlauge entspricht 0,5958 mg Phosphor. Es wird empfohlen, eine Blindwertbestimmung mit 50 mg Sucrose in gleicher Weise durchzuführen. (Analysendauer etwa 2 Std.) Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt der absolute Fehler der Methode im Durchschnitt $\pm 0,05\%$. Die Bestimmung kann auch im Mikromaßstab (0,2—0,5 mg Phosphor) durchgeführt werden.

¹ Analyst 82, 639—643 (1957). Royal Aircraft Establishm., Farnborough, Hants. (England). — ² Analyst 76, 65 (1951) vgl. diese Z. 138, 42 (1953).

K. MACHNER

Zur Bestimmung des organisch gebundenen Fluors schließen C. HENNART und E. MERLIN¹ die Substanz in der Wurtzschmitt-Bombe mit Na_2O_2 auf, fällen das Fluorid mit eingestellter CaCl_2 -Lösung und titrieren den Überschuß an Calcium komplexometrisch zurück. Die Fehler betragen in den angeführten Beispielen etwa 1% und darunter. — *Ausführung.* In eine Nickelbombe mit einem Volumen von 10 ml bringt man 0,15—0,30 g Monoäthylenglykol, die Probesubstanz mit 0,003—0,005 g-Atom Fluor und 8 g Na_2O_2 , verschließt und erhitzt. Nach dem Abkühlen öffnet man, legt die Bombe in 50 ml Wasser, erhitzt zum Sieden, spült den Inhalt nach dem Erkalten in einen 250 ml-Meßkolben aus Pyrexglas, säuert mit Essigsäure bis etwa pH 4—5 an (Indicatorpapier), verdünnt auf 150 ml und kocht einige Minuten, wobei der pH -Wert ggf. wieder auf 4—5 eingestellt werden muß. Die siedende Lösung versetzt man mit 25 ml einer 0,2 m CaCl_2 -Lösung, läßt abkühlen und füllt zur Marke auf. Man filtriert, gibt zu 25 ml der Lösung 10 ml

der Reagenslösung (s. u.) und einige Tropfen einer 0,2%igen Lösung von Eriochromschwarz T in 100 ml Triäthanolamin und titriert bei 50° C mit einer 0,02 m Dinatriumäthylendiamintetraacetatlösung bis zum Umschlag von Rot nach Blau. — Zur Darstellung des *Magnesiumreagens* löst man 4 g Dinatriummagnesiumäthylendiamintetraacetat + 11 g NH_4Cl + 0,1 g NaCN + 70 ml konz. Ammoniak in 200 ml Wasser.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 463—467 (1957). Orgasynthese, Lab. Vitry/Seine (Frankreich). G. DENK

Zur Bestimmung kleiner Chlor- und Brommengen in organischen Substanzen haben M. VEČERA und A. SPĚVÁK¹ ein vor kurzem beschriebenes Verfahren² in der Hinsicht abgeändert, daß die Endbestimmung der Halogene nicht mehr maßanalytisch, sondern colorimetrisch erfolgt, und zwar auf Grund der Reaktion mit Quecksilber(II)-rhodanid und Eisen(III)-salz (Freisetzung von Rhodanidion und Bildung des roten Eisen(III)-rhodanidkomplexes³. Die neue Arbeitsweise eignet sich zur Bestimmung von 0,01—2% Chlor oder Brom in festen und flüssigen Proben. — *Ausführung.* Man wägt 1—15 mg Substanz ein und verbrennt in dem früher beschriebenen Apparat² im Sauerstoffstrom (15 ml/min) bei 800° C. Die Vorlage enthält 2 ml 5% iges Wasserstoffperoxyd. Nach vollzogener Verbrennung überführt man den Inhalt der Vorlage in ein 25 ml-Meßkölbchen, versetzt mit 2 ml farbloser Quecksilber(II)-rhodanidlösung (0,3 g in 100 ml Methanol) und 4 ml Eisen(III)-ammoniumsulfatlösung (6 g in 100 ml 6 n Salpetersäure), füllt mit Wasser zur Marke auf und mißt nach 10 min mit Filter von der Maximaldurchlässigkeit bei etwa 470 m μ gegen die Reagenslösung als Vergleichsflüssigkeit. Es ist stets ein Blindversuch durchzuführen, bei dem höchstens eine schwach gelbe Färbung auftreten darf. Die Eichkurven werden mit NaCl- bzw. KBr-Lösungen für Gehalte von 20—100 μg Chlor bzw. Brom in 25 ml aufgestellt. Die Bromidkurve ist linear, die Chloridkurve gekrümmt. Durch Verwendung eines Spektrophotometers und genaue Standardisierung der Versuchsbedingungen dürfte die Methode auch zur ultramikrochemischen Halogenbestimmung brauchbar sein.

¹ Chem. Listy **51**, 2037—2040 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — ² VEČERA, M., u. J. BULUŠEK: Chem. Listy **51**, 1475 (1957); vgl. diese Z. **161**, 284 (1958). — ³ IWASAKI, I., S. UTSUMI u. T. OZAWA: Bull. chem. Soc. Japan **25**, 226 (1952); vgl. diese Z. **141**, 291 (1954); D. M. ZALL, D. FISHER u. M. Q. GARNER: Analyt. Chemistry **28**, 1665 (1956); vgl. diese Z. **157**, 294 (1957). H. FREYTAG

2. Qualitative und quantitative Analyse

Eine Gruppeneinteilung organischer Verbindungen, die auf der Beeinflussung eines Solvochrom-Thermochromsystems beruht, schlagen S. SOLOWAY und P. ROSEN¹ vor. Die zu untersuchenden Substanzen werden dabei hinsichtlich ihrer fördernden oder hemmenden Wirkung auf die Chelatbildung zwischen Eisen(III)-chlorid und n-Propylgallat geprüft. Diese Wirkung wird als Funktion der Temperatur in zwei verschiedenen Lösungsmittelmedien untersucht, einmal in einem essigsauren Medium, zum anderen in einer weiteren Verdünnung mit Brombenzol. Die beiden Indicatorlösungen werden folgendermaßen hergestellt: Indicatorlösung A: 2 g FeCl_3 und 4 g n-Propylgallat werden in 100 ml warmen Eisessig gelöst, mit 1,5 ml Acetylchlorid versetzt und schnell filtriert. (Die Lösung ist sehr feuchtigkeitsempfindlich.) Indicatorlösung B: 2 ml Indicatorlösung A, 1 ml Benzolsulfonylchlorid und 1 ml o-Chloranilin werden in 90 ml Brombenzol gelöst. Mit der zu

untersuchenden Probe werden jeweils zwei Versuche durchgeführt: A. 1 Tr. Indicatorlösung A + 1 Tr. o-Chloranilin werden zu 1 ml der flüssigen Probe gegeben und dann wird der Temperaturbereich bestimmt, in welchem der Farbumschlag blau $\rightleftharpoons$ gelb stattfindet. B. 1 ml Indicatorlösung B wird erwärmt, bis die Farbe nach Gelb umschlägt. Man gibt zu der heißen Lösung 3 Tr. bzw. 50–100 mg der Probe und bestimmt wieder den Temperaturbereich des Farbumschlags. Nach den so ermittelten Umschlagsbereichen teilen Verf. die organischen Verbindungen in Kategorien von „Promotoren“ und „Inhibitoren“ ein. In verschiedenen Tabellen werden die einzelnen Verbindungstypen diesen Kategorien zugeteilt und Ausnahmen angegeben, sowie das Verhalten gemischter Verbindungstypen an Hand der Kategorien beschrieben. Nicht geprüft werden können Substanzen, die zu einer irreversiblen Oxydation des Indicatorsystems führen (z. B. Peroxyderivate). Verf. schreiben die unterschiedliche Beeinflussung des Indicatorsystems dem elektro-negativen bzw. -positiven Charakter der reaktionsfähigen Gruppen zu.

¹ Analyt. Chemistry **29**, 1820–1823 (1957). City College, New York, N. Y. (USA). H. WUNDERLICH

Doppelbindungen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen lassen sich nach R. F. GODDARD¹ durch die IR-Spektren im nahen Infrarot ($1\text{--}3\ \mu$) nachweisen und quantitativ bestimmen. In diesem Spektralbereich haben Verbindungen mit einer *endständigen Methylengruppe* außer den C—H-Oberschwingungsbanden unter anderem zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima bei $1,62$ und $2,10\ \mu$; eine nicht endständige *cis-Doppelbindung* dagegen ein Band bei $2,14\ \mu$. Ein möglicher Nachweis von *trans-Doppelbindungen* bei $1,77\ \mu$ wurde nicht näher untersucht. Die molaren Extinktionen von *trans*-Verbindungen sind in diesem Wellenlängenbereich sehr klein und stehen in keinem Verhältnis zu der sehr starken Bande bei $10,34\ \mu$, die in der IR-Spektroskopie für die Bestimmung von *trans*-Verbindungen herangezogen wird. Die Empfindlichkeit der $>C=CH_2$ -Bestimmung beträgt $0,01\%$ bei $\pm 1\text{--}2\%$ Fehler ($\lambda = 1,62\ \mu$) bei nicht endständigen *cis*-Doppelbindungen 1% ($\lambda = 2,14\ \mu$); auch Gemische aus *cis*-, *trans*- und endständigen Doppelbindungen können mit befriedigender Genauigkeit auf $>C=CH_2$ und $-CH=CH-$ analysiert werden. Die Arbeit enthält die IR-Spektren (unverdünnt) von *Heptan*, *1-Octen*, *trans-4-Methyl-2-penten* und *cis-4-Methyl-2-penten* von $1\text{--}3\ \mu$ ($d = 0,1$ und 1 cm), ferner in tabellarischer Übersicht die molaren Extinktionen von über 30 Verbindungen bei $1,62\ \mu$ für $>C=CH_2$ bzw. $2,14\ \mu$ für $-HC=CH-$ Banden. Verf. benutzte die Spektralphotometer Cary Modell 14 und Beckman DK 1 und 2.

¹ Analyt. Chemistry **29**, 1790–1794 (1957). Hercules Powder Co., Wilmington, Del. (USA). H. SPECKER

Massenspektrometrische Analyse gesättigter aliphatischer Äther. F. W. McLAFFERTY¹ hat die Massenspektren von 25 gesättigten Äthern im Bereich von *Dimethyl-* bis *Di-n-decyläther* aufgenommen. Die Spektren zeigen eine große Ähnlichkeit mit denen von Alkoholen und Aminen. Unter dem Einfluß des Elektronenstoßes bei der Ionisierung wird bei den meisten symmetrischen und unverzweigten Äthern die zum Sauerstoff α -ständige Bindung gesprengt. Methyläther spalten dagegen bevorzugt bei der β -ständigen Bindung. Eine Verzweigung in α -Stellung begünstigt die Aufspaltung einer β - und der dazu gegenüberliegenden α -Bindung unter Wiederanlagerung eines H-Atoms. Dieser Effekt tritt auch bei Acetalen ein. Bei den meisten untersuchten Äthern und einer Reihe anderer Verbindungen zeigen die Massenzahlen eins über und eins unter dem Molekulargewicht der Substanz Peaks, deren Höhe von dem Druck der Substanz in der Ionenquelle und von der Ziehspannung

abhängig ist. Diese Peaks entstehen durch intermolekulare Reaktion in der Ionenquelle. Besonders der eins über dem Molgewicht liegende Peak ist wertvoll für die Bestimmung des Molekulargewichts einer unbekannten Substanz.

¹ Analyt. Chemistry **29**, 1782—1789 (1957). Dow Chemical Co., Midland, Mich. (USA). J. RASCH

Die Mikrobestimmung von Alkoxygruppen wird von A. S. INGLIS¹ eingehend untersucht. Der Verf. findet, daß die Geschwindigkeit des Spülgases, welches das in Freiheit gesetzte Methyljodid in die Absorptionsvorlage bringen soll, für das Resultat sehr ausschlaggebend ist; sie soll nicht kleiner als 15 ml/min sein, da sonst in der Waschflüssigkeit Methyljodid zurückbleibt. Als Spülgas eignet sich CO₂ besser als Stickstoff. Eine Erhöhung des Blindwertes tritt bei dieser Gasgeschwindigkeit nicht ein. Das Volumen der Waschflüssigkeit (Natriumthiosulfat-Cadmiumsulfat) kann sogar von bisher 4 auf 1 ml reduziert werden. Natriumcarbonat bzw. Natriumhydrogencarbonat sind als Waschflüssigkeiten nicht geeignet, da vor allem elementares Jod eine Erhöhung des Blindwertes verursacht. Für eine unvollständige Reaktion der Methoxylsubstanz ist eher die Konstitution der Probe und weniger die Anzahl der Methoxylgruppen ausschlaggebend. Wichtig für eine quantitative Spaltung der Methoxylsubstanz ist die Reaktionstemperatur, die 127°C betragen soll. Bei schwierig spaltbaren Verbindungen (z. B. Vanillin) tritt schon bei 120°C ein zu tiefer Wert auf. Bei flüchtigen Verbindungen empfiehlt es sich, diese in eine Capillare einzuwägen und die Capillare mit der Öffnung nach unten in die Jodwasserstoffsäure zu tauchen. — *Arbeitsweise*. Es wird eine modifizierte Apparatur verwendet (Abb. im Original). Die Mikroeinwaage von organischer Substanz wird im Zersetzungskolben mit 0,7 g Phenol versetzt und unter Erwärmen gelöst. Nach dem Abkühlen fügt man 2 ml Jodwasserstoffsäure (D 1,7) hinzu und kocht unter Durchleiten von CO₂ (12—15 ml/min) 45 min lang. Das Spülgas passiert einen Wäscher mit Na₂S₂O₃-CdSO₄ (5%ige Lösung) und gelangt in eine Vorlage mit Brom-Eisessig-Natriumacetatlösung (4 ml/400 ml/40 g). Nach beendeter Kochzeit wird die Vorlagelösung in einen Titrierkolben, in dem sich 10 ml 20%ige Natriumacetatlösung befinden, abgelassen. Das überschüssige Brom zerstört man mit 2 ml 95%iger Ameisensäure, fügt 0,1 g Kaliumjodid und 5 ml 20%ige Schwefelsäure hinzu und titriert das aus geschiedene Jod mit 0,02n Na₂S₂O₃-Lösung.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 677—688. Univ. Liverpool (England).

G. KAINZ

Primäre Aminogruppen. Eine modifizierte van Slyke-Methode zur Bestimmung primärer Aminogruppen wird von F. PÉTER¹ beschrieben. Das Wesentliche der Abänderung besteht darin, daß die Entlüftung vor dem Versuch durch ein inertes Gas (Stickstoff) geschieht und dieses in der Apparatur während des Versuches zirkuliert. Der bei der Reaktion freigesetzte Stickstoff und gebildete Stickoxyde streichen durch mit Eisen(II)-sulfat bzw. alkalischer Kaliumpermanganatlösung gefüllte Waschflaschen und werden infolge Zirkulation des Gases wiederholt durch die Waschflüssigkeiten geleitet. Die Zirkulation besorgt eine Membranpumpe. Das Endgas wird über mit Natriumsulfat gesättigter 1%iger Schwefelsäure gesammelt. Die Differenz zwischen Endvolumen und Volumen des Spülgases zeigt den gebildeten Stickstoff an. Der ganze Apparat steht in einem Wasserbad von 70×40×25 cm. Der Apparat ist zur Bestimmung primärer Aminogruppen und des freien Aminostickstoffs natürlicher und künstlicher Eiweißfasern wie auch zur kinetischen Untersuchung der Desaminierung solcher Stoffe geeignet.

¹ Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 289—293 (1957) [Ungarisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.) Techn. Univ., Budapest (Ungarn).

I. PLANK

Wie G. KAINZ, H. HUBER und F. KASLER¹ mitteilen, lassen sich primäre Aminogruppen durch *Reaktion mit Nitrosylbromid* bestimmen; hierbei tritt eine Diazotierung der Aminogruppe und Stickstoffabspaltung ein. Die Reaktion wird in bromhaltigem Eisessig ausgeführt. Auf diese Weise lassen sich die positiven Anomalien, die bisher bei Verwendung von wäßriger Nitritlösung beobachtet wurden und die das Resultat nach oben verfälschten, beseitigen (vgl. G. KAINZ und F. SCHÖLLER²). Die störenden Gruppen, z. B. aktive Methylengruppen, Phenole, werden dabei bromiert und geben mit NOBr keine Gasentwicklung mehr. Weiterhin wurde beobachtet, daß die Desaminierung in Eisessig bei Aminen, die in wäßriger Lösung als schwer desaminierbar gelten, leichter vonstatten geht, so daß man im allgemeinen nicht erhitzen muß. — *Herstellung der NOBr-Lösung.* Man versetzt in einer Proberöhre 15 ml Eisessig mit 3 ml Brom und trägt 2 g feingepulvertes Natriumnitrit ein. Die entstehende schwarzbraune NOBr-Lösung wird vom festen Rückstand abdekantiert und in eine Vorratspipette (Abb. im Original) übergeführt, wo sie unter Durchspülen von CO₂ luftfrei gemacht wird. — *Durchführung der Bestimmung.* Es wird die früher für wäßrige Nitritlösungen beschriebene Apparatur (G. KAINZ³) verwendet. Diese besteht aus einem Reaktionskölbchen, einem Wäscher (mit Bromat-Schwefelsäure), einem U-Rohr (mit Natriumacetat-Ameisensäure) und einem Azotometer. Man löst oder suspendiert 2–3 mg Amin in 2 ml Eisessig und spült die Apparatur mit CO₂ luftfrei. Dann läßt man aus der Vorratspipette 2 ml NOBr-Lösung zufließen und leitet CO₂ (10 Blasen/10 sec) hindurch. Nach etwa 20–25 min treten im Azotometer wieder Mikrobblasen auf. Bei schwer desaminierbaren Verbindungen ist es nötig, den Versuch auf 50 min auszudehnen.

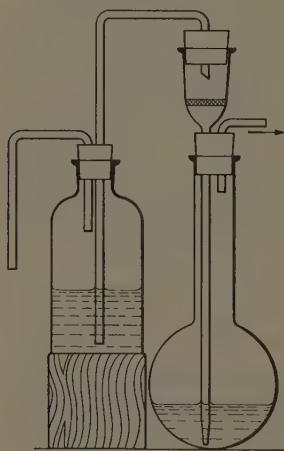


Abb. 1. Filtriervorrichtung nach BELLEN

¹ Mikrochim. Acta (Wien) 1957, 744–750. Univ. Wien. — ² Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 301, 259 (1955); vgl. diese Z. 153, 287 (1956). — ³ Mikrochim. Acta (Wien) 1953, 349; vgl. diese Z. 146, 43 (1955).

G. KAINZ

Für die Bestimmung flüchtiger aliphatischer Amine (Methylamine, Äthylamine) in Urotropin in Gegenwart von Ammoniak empfiehlt Z. BELLEN¹ eine Modifikation der Arbeitsweise von F. C. WEBER und J. B. WILSON², die auf der Bindung des Ammoniaks durch gelbes Quecksilberoxyd beruht. Ammoniak und die aliphatischen Amine werden zunächst von dem nicht flüchtigen Material (Urotropin) durch Destillation getrennt. Bei einem Gehalt von maximal 1,5% flüchtigem Amin (hauptsächlich Dimethylamin) sind die Ergebnisse auf

etwa $\pm 1\%$ (relativ) genau. — *Ausführung.* Man versetzt 10 g des zu untersuchenden Urotropins in dem 750 ml-Kolben eines Destillierapparates mit 200 ml Wasser, 5 ml 30% iger Natronlauge und granuliertem Zink und destilliert $\frac{2}{3}$ des Flüssigkeitsvolumens ab. Das Destillat wird in 25 ml 0,2 n Salzsäure 25 ml Wasser aufgefangen. Man überträgt das Destillat in eine 500 ml-Schüttelflasche aus orangefarbigem Glas, ergänzt mit Wasser auf 200 ml, gibt 10 ml einer Mischung aus gleichen Teilen 20% iger Natronlauge und 30% iger Lösung von krist. Natriumcarbonat sowie 1 g gelbes

Quecksilberoxyd zu und schüttelt 1 Std mechanisch. Am folgenden Tag filtriert man in einer geschlossenen Filtriervorrichtung (um eine Verflüchtigung der aliphatischen Amine zu vermeiden) durch ein Glasfilter G 4 (Abb. 1) in vorgelegte 15 ml Salzsäure (1 + 1) und wäscht mit wenig Wasser nach. Der Inhalt der Vorlage wird dann mit 10 ml 30% iger Natronlauge alkalisch gemacht, mit granuliertem Zink versetzt. $\frac{2}{3}$ des Flüssigkeitsvolumens werden in üblicher Weise in vorgelegte 25 ml 0,2 n Salzsäure + 25 ml Wasser destilliert. Die Destillation wird nach Zugabe von 150 ml Wasser wiederholt. Der Säureüberschuß wird schließlich mit 0,2 n Natronlauge gegen Methylorange als Indicator zurücktitriert.

¹ Chem. analit. (Warschau) 1, Nr. 1, 71—75 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.-fass.) Inst. allg. Chem. Warschau (Polen). — ² J. biol. Chemistry 35, 385 (1918).

A. KURTENACKER

Die amperometrische Titration von Sulfhydrylgruppen mit Silbernitrat ist nach Versuchen von L. A. Æ. SLUYTERMAN¹ an *Cysteinhydrochlorid*, *Cysteinäthylesterhydrochlorid* und *Thioglykolsäure* wohl reproduzierbar, aber nicht zuverlässig ausführbar, da Ausbeuten bis zu 155% der Theorie erhalten werden. Die verwendete Methode, Titration an der rotierenden, versilberten und täglich neu präparierten Platinelektrode in Ammoniakpuffer vom pH 9,1 oder in Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan-Pufferlösung (0,13 n, mit 0,01 n KCl und 0,01% Gelatine) vom pH-Wert 7,7 (mit Salpetersäure eingestellt), liefert bei Titration von *tert. Dodecylmercaptan* oder *Glutathion* gute Werte. Eine Vergiftung der Elektrode kann nicht als Grund für die Fehlresultate angeführt werden, es ist vielmehr wahrscheinlich, daß die angeführten Verbindungen wegen des Sulfhydryls nahe benachbarter Amino- oder Carboxyl-Gruppen stöchiometrisch abweichend zusammengesetzte Silberkomplexe liefern.

¹ Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) 25, 402—404 (1957). Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven (Niederlande). K. CRUSE

Zur Bestimmung der Dithiocarbaminat- und Thiuramidisulfidgruppe lösen H. ROTH und W. BECK¹ die Probe in Pyridin, spalten den Schwefel mittels Phosphorsäure als Schwefelkohlenstoff ab und bestimmen diesen nach Überführung in das Xanthogenat jodometrisch. Das Verfahren ist auch bei anderen Schwefelkohlenstoff abspaltenden Verbindungen anwendbar. Für die Bestimmung sehr kleiner Mengen von Dithiocarbaminaten wird das colorimetrische Verfahren nach D. G. CLARKE, H. BAUM, E. L. STANLEY und W. F. HESTER² empfohlen, mit dem noch 15 µg Schwefelkohlenstoff genau erfaßt werden können. — *Ausführung der jodometrischen Methode.* Man bringt in das trockene Reaktionskölbchen (Abb. 2) 3 bis 8 mg Substanz und 3 bis 4 Tonscherben oder Platintetraeder und verbindet mit dem Wäscher, der 1 ml 5% ige Cadmiumacetatlösung enthält, sowie mit der Absorptionsvorlage, die mit 4 ml 2 n methanolischer Kalilauge beschickt ist. Die Schliffe werden mit Phosphorsäure benetzt. Durch den Trichter läßt man 0,5 ml Pyridin und 5 ml 85% ige

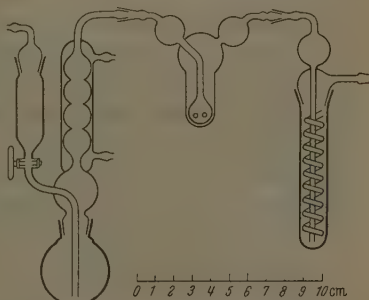


Abb. 2. Apparat zur Bestimmung der Dithiocarbaminat- und Thiuramidisulfidgruppe nach ROTH u. BECK

Phosphorsäure einfließen, leitet Stickstoff (2—3 Blasen/sec) ein und hält etwa 20 min im Sieden. Der Inhalt der Absorptionsvorlage wird dann mit etwa 50 ml Wasser in einen Erlenmeyer-Kolben übergespült, mit 30% iger Essigsäure gegen Phenolphthalein neutralisiert und nach Zugabe von Kaliumjodid mit methanolischer 0,01 n Jodlösung (1,3 g Jod in 1000 ml Methanol) bis zur Stärkefärbung titriert. Ein Blindwert der Reagentien ist unter genau gleichen Bedingungen zu bestimmen.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 844—848. Landwirtsch. Versuchsstation Limburgerhof der BASF, Ludwigshafen/Rhein. — ² Analyt. Chemistry **23**, 1842 (1951); vgl. diese Z. **136**, 460 (1952). A. MÜHRDEL

Zur maßanalytischen Bestimmung von organischen Hydrazinderivaten in salzsaurer Lösung verwendet B. SINGH¹ Diäthylentetraammoniumsulfatocera^l $[(\text{Ce}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2)] (\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ als Oxydationsmittel. Die Untersuchungen erstrecken sich auf folgende Verbindungen: Semicarbazidhydrochlorid, Benzalazin, Benzalsemicarbazon, Aminoguanidinhydrochlorid, Chloralhydrizin, *p*-Methoxybenzalsemicarbazon, *o*-Chlorobenzalsemicarbazon und Acetonsenicarbazon. Die Hydrazingruppen dieser Verbindungen werden im Laufe der Umsetzung quantitativ zu Stickstoff oxydiert. Zur Voroxydation sowie als Katalysator wird Jodmonochlorid verwendet, als Indicator dient Chloroform. Der Titrationsendpunkt wird durch einen Farbumschlag von Violett nach Fahlgelb angezeigt. — *Ausführung.* Die Probe (etwa 5—32 mg der zu untersuchenden Substanz) wird in einem Erlenmeyer-Kolben mit 25 ml Wasser, 60 ml konz. Salzsäure, 5 ml 0,02 m JCl-Lösung und 5 ml Chloroform versetzt. Man kühlt das Gemisch auf Raumtemperatur ab und titriert unter kräftigem Schütteln (dazu wird der Kolben verstopft) mit 0,02n Maßlösung (das Reagens wird nach den Angaben von B. SINGH und S. SINGH² hergestellt und in 2n Schwefelsäure gelöst), bis der Indicator nach Fahlgelb umschlägt. Gegen Ende der Titration, wenn die Chloroformschicht nur noch schwach violett gefärbt ist, wird die Maßlösung tropfenweise zugegeben. Nach jeder Reagenszugabe wird kräftig geschüttelt. Der Titrationsendpunkt ist sehr gut zu erkennen.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 467—469 (1957). Panjab Univ. College, Hoshiarpur (Indien). — ² Anal. chim. Acta (Amsterdam) **14**, 109 (1956); vgl. diese Z. **155**, 117 (1957). K. MACHNER

Der Einfluß von Alkali bei der Jodoformreaktion wurde von S. R. SRINIVASAN und N. G. BASAK¹ untersucht. Die Verf. fanden, daß der Umfang der Jodoformreaktion bei Methyläthylketon, Aceton und Acetaldehyd von der Alkalikonzentration abhängt. Die Menge des gebildeten Jodoforms wird durch den Ausdruck: % Reaktion $= a \cdot \text{pH}^b$ wiedergegeben. *a* und *b* sind Konstanten, die von der CH_3CO -Verbindung abhängen. Die Konstante *a* beträgt bei Aceton $10^{-5,49}$, bei Methyläthylketon $10^{-4,28}$ und bei Acetaldehyd $10^{-2,77}$. Die *b*-Werte sind in gleicher Reihenfolge: 6,83, 5,72 und 4,20. Aus dieser Gleichung geht hervor, daß bei der Reaktion von Methyläthylketon und Aceton ein Alkaliüberschuß von 0,002 Äquivalenten einzuhalten ist, während Acetaldehyd hierbei nur 78% d. Th. ergibt. Diese Abweichung ist möglicherweise auf eine Aldolkondensation des Acetaldehyds zurückzuführen; Aldol gibt mit Hypojodit nur 14%.

¹ Brennstoff-Chem. **38**, 373—375 (1957). Centr. Fuel Res. Inst., Jealgora, Bihar (Indien). G. KAINZ

Zum Nachweis von Carbonsäuren mit Hilfe ihrer Anilide verwenden R. E. DUNBAR und C. C. MOORE¹ die Photomikroskopie. Die mit 8 flüssigen und 21 festen Carbonsäuren hergestellten Anilide zeigen gut unterscheidbare Kristallformen. —

Darstellung der Anilide. Man erhitzt 2 Std unter Rückfluß 3 g Monocarbonsäure mit 6 g Anilin auf 140–160°C oder 3 g Dicarbonsäure mit 12 g Anilin auf 180–200°C, löst nach dem Abkühlen in 50 ml Äther, entfernt überschüssiges Anilin durch Waschen mit 30 ml 10%iger Salzsäure, wäscht mit 30 ml 10%iger Natronlauge, verdampft den Äther und kristallisiert aus verd. wäßrigem Alkohol um. Bei äther-unlöslichen Aniliden wird die Reaktionsmischung mit 30 ml 10%iger Salzsäure vermennt oder 30 min am Rückflußkühler mit Thionylchlorid behandelt. Dann destilliert man das überschüssige SOCl_2 ab, löst die gekühlte Substanz in Äther oder notfalls Benzol und gießt vorsichtig in eine ätherische Anilidlösung. Für Derivate zweibasischer Säuren dient eine Methode von A. I. VOGEL². — Die erhaltenen Derivate werden aus 95%igem Alkohol, Wasser oder wasserhaltigem Alkohol umkristallisiert.

¹ Microchemical J. **1**, 209–222 (1957). State College, Fargo, N. D. (USA). —

² Practical Organic Chemistry, Longmans Green, N. Y. 1948.

HILDEGARD PLUSKAL

Zur Analyse von Fettsäuremischungen empfehlen B. HALLGREN, E. STENHAGEN und R. RYHAGE¹ die *massenspektrometrische Untersuchung ihrer Methyl ester*. Es ist dazu ein auch bei großen Massenzahlen hochauflösendes Massenspektrometer erforderlich. Zur Identifizierung dient im wesentlichen der Parentpeak des jeweiligen Esters. Da aber die Empfindlichkeitskoeffizienten für die einzelnen Ester verschieden sind, empfiehlt es sich, reine Substanzen zur Eichung zu nehmen, mit empirischen Korrekturfaktoren zu arbeiten und Vergleichsmischungen zur Prüfung heranzuziehen. Es können auch Mischungen von gesättigten, ungesättigten und mehrfach ungesättigten Fettsäuren analysiert werden. Es ist jedoch nicht möglich, zwischen den geometrischen und Stellungen-Isomeren einer Gruppe der ungesättigten Ester zu unterscheiden. Wahrscheinlich kann man diese Schwierigkeit durch die Untersuchung passender Derivate umgehen.

¹ Acta chem. scand. (Kopenhagen) **11**, 1064–1065 (1957). Univ. Uppsala u. Karolinska Inst. Stockholm (Schweden). J. RASCH

Zur quantitativen Bestimmung von Linol- und Linolensäure auf dem Wege der Bromaddition geben C. FRANZKE und G. ITRICH¹ eine Methode an, die darauf beruht, daß die bei der Einwirkung von Brom in äthylätherischer Lösung erhaltenen Bromadditionsprodukte (Hexabromstearinsäure aus Linolensäure, Tetrabromstearinsäure aus Linolsäure) auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in warmem Petrolbenzin (50°C) voneinander getrennt werden. Die Ausbeuten an den Bromadditionsprodukten hängen sehr von den Versuchsbedingungen (Art des Lösungsmittels, Temperatur, Art der Bromzugabe, Reaktionsdauer, Lichteinwirkung, Größe der Einwaage) ab. Nach sorgfältiger Untersuchung der verschiedenen Einflüsse geben die Verf. ausführliche Arbeitsvorschriften für die Durchführung der Analyse an. Das Verfahren ist gegenüber der UV-spektralanalytischen Methode viel umständlicher auszuführen, es kann aber für Laboratorien Bedeutung haben, die über keine UV-spektralanalytische Meßeinrichtung verfügen.

¹ Fette u. Seifen **59**, 594–598, 740–744 (1957). Humboldt-Univ. Berlin.

HANNA RITZEL

Zur papierchromatographischen Trennung von Carbonsäuren, Dicarbonsäuren und Lactonen (Hydroxysäuren) empfiehlt G. ILLING¹ das Arbeiten auf Kationen-austauscherpapieren. Auf einem Schl. & Sch.-Papier mit 5% Dowex 50 W wurden

nach 8½-stündiger Laufzeit im absteigenden Verfahren — Laufstrecke 45 cm — mit n-Propanol-Wasser (3 : 1) als Laufmittel folgende R_f -Werte gemessen: Oxalsäure 0,01—0,03; Malonsäure 0,11; Bernsteinsäure 0,14; Glutarsäure 0,17; α -Methylglutarsäure 0,23; Adipinsäure 0,20—0,21; Korksäure 0,33—0,34; Sebacinsäure 0,12—0,13; γ -Valerolacton 0,54—0,55; γ -Butyrolacton 0,47; Ameisensäure 0,45; Essigsäure 0,50; Propionsäure 0,59; Buttersäure 0,68; n-Valeriansäure 0,75; Isovaleriansäure 0,76; α -Methylbuttersäure 0,73; Önanthsäure 0,83; β -Methylcrotonsäure 0,72.

¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290**, 581—582 (1957).

H. HARTKAMP

Die Bestimmung von Carbonsäureamiden führen H. ROTH und P. SCHUSTER¹ durch alkalische Verseifung und maßanalytische Bestimmung des abdestillierten Ammoniaks bzw. des flüchtigen Amins durch. Für leicht und schwer verseifbare Amide werden unterschiedliche Ausführungen angegeben. *Leicht verseifbare Säureamide* (Formamid, Dimethylformamid, Acetamid, Asparagin, Succinamid, Benzamid usw.). Man wägt 2—5 mg Substanz in den Kjeldahl-Aufschlußkolben der Apparatur von H. ROTH² ein, gibt 20 ml 5 n Natronlauge zu und hält unter langsamem Durchleiten von Luft 10 min gerade im Sieden. Das Kühlerende taucht dabei in die Vorlage von 20 ml 0,01 n Salzsäure, die sich in einem Quarzkolben befindet. Anschließend wird das Ammoniak mit 10 ml Destillat in die Vorlage übergetrieben. Die unverbrauchte Säure wird mit 0,01 n Lauge zurücktitriert. — *Schwer verseifbare Säureamide* (Salicylamid, Adipinsäurediamid usw.). Man schaltet zwischen den Reaktionskolben und den Destillieraufsatz ein 12 cm langes, mit Schliffen versehenes Glasrohr, das als Rückflußkühler wirkt und hält die wie oben zusammengesetzte Lösung im Verseifungskolbchen ½ bis 2 Std im Kochen. Anschließend wird das Ammoniak mit 10 ml Wasser überdestilliert und titriert. Um sich von der Vollständigkeit der Verseifung zu überzeugen, läßt man 10 ml Wasser in den Reaktionskolben zufließen, verseift noch 30 min und titriert die Vorlage. Blindwerte der Reagentien sind in jedem Falle in Abzug zu bringen.

¹ Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 837—839. BASF, Ludwigshafen/Rhein, Landwirtschaftl. Vers.-station Limburgerhof. — ² ROTH, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**, 287 (1944).

A. MÜHRDEL

Ester der Oxalsäure und Chloride ihrer Monoester lassen sich nach C. HENNART und E. MERLIN¹ komplexometrisch bestimmen. Beide Verbindungen werden mit alkoholischer Natronlauge verseift. Das dabei gebildete Oxalat wird mit Calciumchlorid gefällt und der Überschuß daran mit Dinatriumäthylendiamintetraacetat (ÄDTA) zurücktitriert. — *Ausführung.* Man erhitzt die Einwaage mit etwa 0,002 Mol Oxalat im siedenden Wasserbad 1 Std am Rückflußkühler mit 10 ml alkoholischer 1 n Natronlauge, gibt nach dem Abkühlen 10 ml Essigsäure hinzu und verkocht das Kohlendioxyd. Dann fügt man 50 ml 1 m Natriumacetatlösung und bei Siedehitze 25 ml 0,2 m Calciumchloridlösung hinzu, verdünnt nach dem Abkühlen auf 250 ml und filtriert. 25 ml des Filtrats werden mit 10 ml Magnesiumreagenslösung (4 g Dinatriummagnesiumäthylendiamintetraacetat + 11 g NH_4Cl + 0,1 g NaCN + 70 ml konz. Ammoniak in 200 ml Wasser) versetzt und bei 50° C mit einer 0,02 m ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz bis zum Umschlag von Rot nach Blau titriert.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 534—537 (1957). Orgasynthese, Lab. de Vitry, Seine (Frankreich). — ² HENNART, C., u. E. MERLIN: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 463 (1957); vgl. diese Z. **163**, 204 (1958).

G. DENK

Die Trennung von Oxalsäure(I), Citronensäure(II), Weinsäure(III) und Milchsäure(IV) zum Zwecke ihrer quantitativen Einzelbestimmung führen W. KAMP und C. J. KNOR¹ mittels des *Anionen-Austauscherharzes Dowex 1X2* durch. Dieses siebt man auf eine Korngröße von 0,25 mm ab und führt es nach einer früher beschriebenen Methode² durch Behandlung mit dem System 0,0800 m Natriumnitrat, 0,0013 m Natriumtetraborat in 0,30 m Borsäurelösung (p_H 6,15, Lösung A) in die Boratform oder durch Einwirkung von 0,50 m Natriumchloridlösung (Lösung C) in die Chloridform über. Bei manchen Trennungen dient schließlich zur Eluierung einzelner Komponenten ein System wie A, das jedoch eine 0,1600 m Natriumnitratlösung enthält (p_H 6,15, Lösung B). — *Trennung von I und II.* Man bringt die Lösung der Säuren in Mengen von je etwa 20 mg auf eine Säule von 80 ml Dowex 1X2 in der Boratform und eluiert mit Lösung A. Nach Durchlauf von etwa 1500 ml ist I restlos isoliert. In den Fraktionen zwischen 2000 und 2200 ml befindet sich die gesamte II. — *Trennung von I, II und III.* Man benützt die Chloridform des Austauschers und gewinnt zunächst durch Eluierung mit salzsäurehaltigem Wasser von p_H 1,5 400 ml Eluat, die man auf dem Wasserbad zur Trockne eindampft. Den Rückstand nimmt man in Wasser auf, bringt die Lösung auf eine Säule der Boratform und eluiert mit Lösung B, wobei man zuerst III, dann II erhält. Durch weiteres Nachwaschen der Chloridsäule mit salzsäurehaltigem Wasser gewinnt man zuletzt I. — *Trennung von I—IV.* Man wäscht das auf die Chloridform des Austauschers gebrachte Säuregemisch mit Salzsäure-Wasser von p_H 1,5, wobei II, III und IV eluiert werden und verdampft das Eluat zur Trockne. Nach Aufbringen des Rückstandes auf eine Borat-Austauschersäule trennt man zunächst mittels Lösung A IV ab. II und III erhält man nacheinander durch anschließende Eluierung mit Lösung B. Diagramme der Eluierungskurven befinden sich im Original. Die quantitative Bestimmung der einzelnen Säuren erfolgt oxydimetrisch.

¹ Pharmac. Weekbl. **92**, 699—703 (1957) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Rijksuniv. Utrecht (Holland) — ² KAMP, W., Pharmac. Weekbl. **92**, 6 (1957); vgl. diese Z. **158**, 114 (1957). K. SÖLLNER

Die Trennung und quantitative Bestimmung von Wein-, Oxal-, Citronen-, Äpfel- und Bernsteinsäure mittels Papierchromatographie beschreibt M. TRAITER¹. Es wird aufsteigend auf Filtrierpapier 85/285 (aus Neratovice, CSR) in verschiedenen alkalischen Lösungsmittelsystemen chromatographiert, von denen sich die Gemische Äthanol-Wasser-25%iges Ammoniak (85 oder 80 : 10 oder 15 : 5), Äthanol-Wasser-Pyridin (85 : 10 : 5) sowie n-Propanol-Wasser-Pyridin [(77,5—70,0) : 20 : (2,5—10)] besonders bewährt haben. Zur Sichtbarmachung der Flecken wird mit 0,5% iger äthanolischer Bromkresolblaulösung besprüht. Die R_F -Werte für im ganzen 20 Lösungsmittelgemische sind in einer Tabelle zusammengestellt. — *Zur angenäherten quantitativen Bestimmung* eignet sich das Gemisch n-Propanol-Wasser-Pyridin (75 : 20 : 5) am besten. Auf den Papierstreifen (15×39 cm) werden 5 cm vom unteren Rand je 2 μ l der Säurelösung (mit 5—80 μ g jeder Säure, 5 Proben nebeneinander) aufgetragen. Nach 24stündiger Laufzeit wird das Chromatogramm getrocknet und wie angegeben entwickelt. Die gelben Flecken auf blauem Grund werden ausgemessen. Man nimmt das Mittel aus 5 parallel erhaltenen Flecken. Es besteht lineare Abhängigkeit zwischen der Säuremenge und dem Logarithmus der Fleckengröße. Die Auswertung geschieht an Hand von gleichartig hergestellten Eichkurven. Das Verfahren kann zur raschen halbquantitativen Bestimmung der Säuren nach ihrer Isolierung aus Pflanzenmaterial dienen.

¹ Chem. Zvesti **11**, 583—589 (1957) [Slowakisch]. Chem. Inst., Akad. Wiss. Bratislava (CSR). O. POLLAK v. EMHOFEN

Daten von Röntgen-Pulverdiagrammen für einige n-Alkyldithiolester der Sebacinsäure geben D. A. LUTZ, L. P. WITNAUER, R. SASIN und G. S. SASIN¹ an. Es handelt sich um die n-Alkyldithiolester der Sebacinsäure mit „n-Alkyl“ = *Methyl-n-Amyl-, n-Hexyl-, . . . , n-Dodecyl-*. Zur Messung wird die CuK α -Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) benutzt. In einer Tabelle werden die berechneten Abstände der Gitterebenen (d) und die relativen Intensitäten der einzelnen Linien angegeben. Verff. stellen die gefundenen Werte für d als Funktion der C-Atomzahl der Alkylreste dar und erhalten zwei parallele Geraden: eine für Alkylreste mit geradzähliger C-Atomzahl und eine für Alkylreste mit ungeradzähliger C-Atomzahl. d je C-Atom wird zu $1,12 \text{ \AA}$ angegeben.

¹ Analyt. Chemistry **29**, 1780—1782 (1957). Eastern Reg. Res. Lab. a. Drexel Inst. Technol., Philadelphia, Pa. (USA).
H. WUNDERLICH

Ein neues Verfahren zur Bestimmung von Sorbit in Gegenwart von störenden Begleitsubstanzen beschreibt L. H. ADCOCK¹. Die Bestimmung beruht auf der Oxydation des Sorbits mit alkalischer Perjodatlösung zu Formaldehyd, dessen Menge man nach Umsetzung mit Chromotropsäure bei $570 \text{ m}\mu$ ermittelt. Kohlenhydrate, die die Sorbitbestimmung mit Perjodat stören, werden durch Kochen mit verdünntem Alkali (Carbonat) und Abtrennung der entstehenden Zersetzungsprodukte vom Sorbit durch Ionenaustauscher beseitigt. Das Verfahren hat den Vorteil, daß die Natur der Zucker nicht zuvor ermittelt werden muß. Die Abtrennung des Sorbits von den die Perjodatoxydation störenden Sorbitanhydriden erfolgt papierchromatographisch. Das Original enthält ausführliche Arbeitsvorschriften für 1—10, 10—50 und 100—400 μg Sorbit. Die Brauchbarkeit der Methode wird durch *Untersuchung einer Diabetikerkonserve, eines Obstbreies, von Blut, Urin und Fäces sowie eines technischen Sorbitsirups* belegt.

¹ Analyst (London) **82**, 427—434 (1957). Howards Ilford Ltd., Essex (England).
A. MÜHRDEL

Über die papierchromatographische Trennung von Zuckern und deren Nachweis durch ein neues Sprühreagens berichten E. BORENFREUND und Z. DISCHE¹. Man entwickelt absteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 mit n-Butanol-Essigsäure-Wasser (40 : 10 : 50), trocknet nach 18stündiger Laufzeit, besprüht mit einer frisch bereiteten Mischung von 25 ml Eisessig, 1 ml Salzsäure und 2,5 ml einer 5%-igen äthanolischen Phloroglucinlösung, trocknet an der Luft und erwärmt dann das Papier 2 min lang im Trockenschrank bei 90°C . Es treten folgende Farben im sichtbaren bzw. im UV-Licht auf (Zahlen: Nachweisgrenze in μg): *Ribose*, *Xylose*, *Adenosin* und *Desoxyadenosin* purpur, purpur (50), *Lyxose* und *Arabinose* purpur, violett (50), *Ribulose* dunkelgrün, violett (50), *Xylulose* dunkelgrün, grünlichbraun mit grüner Fluoreszenz (50), *Fucose* gelb, gelb (100), *Fructose* orangebraun, bräunlich mit fluoreszierendem Rand (50), *Sorbose* orangebraun, bräunlich (50), *Dihydroxyaceton* leicht gelbgrün, violett (150), *Glycerinaldehyd* violett, violett (150), *Glucuronsäure*, violett (150), *Galakturonsäure*, violett, *Seduheptulosan* grün, grünbraun (50), desgl., mit $0,5 \text{ n H}_2\text{SO}_4$ erhitzt 2 Flecken blaßgrün, 1 Flecken gelb vor dem Trocknen (50), desgl.-phosphat grün, violett (50), *Erythrose* violett, stark hellblaue Fluoreszenz (75), *Erythrose* rötlichbraun, rotviolett (75).

¹ Arch. Biochem. Biophysics **67**, 239—240 (1957). Columbia Univ., New York (USA).
K. SÖLLNER

Für den Nachweis kleinster Mengen von Kohlenhydraten und anderen organischen Verbindungen beschreiben F. E. RESNIK, L. S. HARROW, J. C. HOLMES, M. E. BILL und F. L. GREENE¹ eine IR-Mikrotechnik, die es erlaubt, noch Mengen

nach papierchromatographischer Trennung qualitativ und quantitativ zu bestimmen. Bei diesem Verfahren wird die bekannte Gefriertrocknung mit KBr im Makromaßstab auf die Mikrotechnik (10—20 μg Probe, KBr-Preßling 4 mg) ausgedehnt. Bei in Wasser unlöslichen Substanzen geht man bei der Gefriertrocknung in zwei Schritten vor: Zunächst wird die Probe in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Benzol, gefriergetrocknet; dann gibt man die wäßrige KBr-Lösung hinzu und trocknet wieder. Die Trocknung in dieser Reihenfolge ergibt eine gute, homogene Durchmischung. Bei der quantitativen Mikroanalyse ist es vorteilhaft, Bleithiocyanat als inneren Standard zu benutzen (20 μg), da dadurch ein Wägen des KBr-Preßlings nicht erforderlich ist. Bei papierchromatographischen Vortrennungen eluiert man den Flecken bei Kohlenhydraten mit Wasser und führt dann die Gefriertrocknung mit KBr-Lösung durch. Als Beispiel führen die Verf. die Bestimmung von *D-Fructose* und *D-Glucose im Tabak* an. Das Verfahren ist anwendbar für andere organische Verbindungen und besonders vorteilhaft zu eindeutigen Identifizierung von Substanzen in Verbindung mit papierchromatographischen Trennungen. Verf. benutzen ein Perkin-Elmer-Doppelstrahlspektrometer Modell 21.

¹ Analyt. Chemistry **29**, 1874—1877 (1957). Philip Morris, Inc., Richmond, Va. (USA). H. SPECKER

Papierchromatographie der Phosphorsäureester von Zuckern. K. TOMÁŠEK¹ hat die Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen Methoden für die Trennung der Phosphorsäureester von Zuckern mittels Papierchromatographie überprüft und folgende Methode zur Beobachtung des HARDEN-YOUNG-Effektes und der Reinheitskontrolle der Ester vorgeschlagen: Mit Salzsäure sorgfältig gereinigtes Whatman-Papier Nr. 1 wird mit Methanol-Ameisensäure-Wasser (80 : 15 : 5) oder Methanol-Ammoniak (D. 0,9015)-Wasser (60 : 10 : 30) durchtränkt und getrocknet. Das Papier wird 12—16 Std in der gesättigten Lösungsmittelatmosphäre belassen. Auf das Papier werden 3 μl der etwa 0,1 m Probelösung aufgetragen (Durchmesser der Flecken 0,8 cm), worauf auf- oder absteigend oder auch nach der Rundfiltermethode entwickelt wird. Von der gründlichen Sättigung des Papiers sind die R_f -Werte stark abhängig. Das getrocknete Chromatogramm wird mit einem Lösungsgemisch von 5 ml 60%iger Perchlorsäure, 10 ml 1 n Salzsäure und 25 ml 4%iger Ammoniummolybdatlösung in 100 ml besprüht (2 ml auf 100 cm²), getrocknet und 15 min im UV-Licht ohne Filter bestrahlt. Die organischen Phosphate erscheinen als blaue, die anorganischen Phosphate als gelbe Flecken. Nach einiger Zeit bläut das ganze Chromatogramm. Man kann es durch Einhängen in Ammoniakdämpfe über einer Petri-Schale mit konz. Ammoniak bleichen. Die Bewertung erfolgt besser durch die P_K -Werte (anorganisches Phosphat = 100), da die R_f -Werte von verschiedenen Faktoren (Sättigung des Papiers, Waschen usw.) stark abhängig sind. Es werden folgende P_K -Werte angegeben: Phosphat 100; Fructofuranose-1,6-diphosphat 92; Glucopyranose-1-phosphat 120 und Fructofuranose-6-phosphat 117.

¹ Chem. Zvesti **11**, 615—620 (1957) [Slovakisch] (Mit dtsh. Zus.fass.). T. H. BRATISLAWA, (ČSR) O. POLLAK VON ENSHOFEN

Tetracen läßt sich nach A. M. WILD¹ polarographisch an einer Reduktionsstufe bei $-0,34$ bis $-0,37$ V gegen die Bodenelektrode bestimmen. — *Vorschrift.* 1—10 mg Tetracen werden in 10 ml 2,6 m Salzsäure gelöst, mit genau 10 ml 0,867 m Natriumtartratlösung (200,0 g/l) und 0,5 ml 0,5%iger Gelatinelösung vermischt und auf 50 ml aufgefüllt. Von $-0,2$ V beginnend wird die Lösung dann polarographiert ($t = 3,1$ sec bei $-0,6$ V, $m = 1,79$ mg/sec) und das Polarogramm mit Eichproben verglichen. Die Stufenhöhe wächst für $1,4 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} m Lösungen

proportional zur Konzentration. Hydrolyseprodukte stören nicht, wenn bei 25° C und möglichst innerhalb 2—3 Std nach Ansetzen der Lösung polarographiert wird. Eine 2 Std auf 71° C erhitzte Tetracenlösung zeigt keine Reduktionsstufe mehr.

¹ Chem. and Ind. 1957, 1543. Ministry of Supply, Swynnerton, Staffs. (England).
K. CRUSE

Aromatische Mono-, Di-, und Trinitroverbindungen können nach S. SUZUKI Y. MURAMOTO, M. UENO und T. SUGANO¹ volumetrisch durch Reduktion mit einer Lösung von Titan(III)-polyphosphaten bestimmt werden. Das überschüssige Titan(III)-salz wird mit Kaliumdichromat, Cer(IV)-sulfat oder Natriumvanadat gegen Methylenblau, Diphenylamin oder Indigocarmin als Indicator zurücktitriert. Brauchbare Werte werden erhalten bei der Analyse von *o*-Nitrophenol, *o*-Nitramilin, *p*-Chlornitrobenzol, 4-Nitrosalicylsäure, 2-Acetamino-4-nitrotoluol, 4-Acetamino-2-nitrotoluol, *o*-Chlornitrobenzol, 2,4-Dinitrochlorbenzol, 2,6-Dinitro-4-toluidin, *m*-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol und 2,4,6-Trinitrotoluol und Pikrinsäure. Manchmal empfiehlt es sich, FeSO₄ zuzusetzen. — *Ausführung.* Die Lösung von 0,03 g der Probe in 5 ml Äthanol kocht man 5 min mit 25 ml der Titanpolyphosphatlösung (siehe unten) unter Kohlendioxyd am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen mit Eiswasser titriert man unter CO₂ zurück. — Die Titanpolyphosphatlösung erhält man durch Auflösen von 5 g Titan in 100 ml Phosphorsäure (D 1,82) bei 110 bis 150° C. Diese Lösung gießt man in 1 Liter einer etwa 0,1 n Natriumtriphosphatlösung und bestimmt deren Gehalt an Ti^{III} durch Titration mit Permanganat.

¹ Bull. chem. Soc. Japan 30, 775—778 (1957). Kinki Univ. Fuse, Osaka (Japan).
G. DENK

Coulometrische Bestimmung von Mikrogrammengen von Phenol und Kresolen. Das von K. SYKUT¹ beschriebene Verfahren beruht darauf, daß man auf die zu bestimmenden Substanzen einen Überschuß an Brom (Bromat-Bromid in saurer Lösung) einwirken läßt, den unverbrauchten Bromrest mit Rhodanid bindet und den Rhodanidüberschuß schließlich coulometrisch unter Zuhilfenahme des Relaxationscoulometers² bestimmt. Dieses Coulometer mißt die Elektrizitätsmenge von 0,1—10 Coulomb mit einer Genauigkeit von 0,5% und erlaubt Messungen bei beliebiger Stromstärke. 2—100 µg Phenol und verschiedene seiner Derivate können in Verdünnungen 1:10⁵ bis 1:10⁷ mit einem mittleren Fehler von 0,5 µg (0,01 µg/ml) erfaßt werden. Phenol und *m*-Kresol werden in Tribromderivate, *o*- und *p*-Kresol in Dibromderivate übergeführt und Rhodan bildet bei der coulometrischen Titration Sulfat und Cyanid. Das Verfahren ist auch auf andere organische Substanzen anwendbar, die sich mit Bromüberschuß zu definierten Produkten bromieren lassen.

¹ Ann. univ. Mariae Curie-Skłodowska (Lublin), Sect. AA, 10, 25—34 (1955) [Polnisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.) Lehrk. f. anorg. Chem. Univ. Lublin. — ² SYKUT, K.: Ann. univ. Mariae Curie-Skłodowska (Lublin), Sect. AA, 9, 91 (1954); vgl. diese Z. 161, 196 (1958).
A. KURTENACKER

Polarographisches Verhalten des 1,1,1,2-Tetrachlor-2,2-bis(p-chlorphenyl)-äthans. I. ROSENTHAL, G. J. FRISONE und R. J. LACOSTE¹ stellten bei Ausarbeitung der polarographischen Bestimmung von 1,1, 1,2-Tetrachlor-2,2-bis(p-chlorphenyl)-äthan fest, daß die von I. M. KOLTHOFF u. J. J. LINGANE² herangezogene Reaktion der Verbindung mit Quecksilber als Ursache für die Beobachtung des gleichen Halbstufenpotentials von —2,02 V (in 0,01 n Lösung von Tetramethylammoniumbromid in 80% igem Alkohol) wie für die Reduktion von 1,1-Dichlor-2,2-bis(p-chlorphenyl)-äthylen nicht zutrifft. Die Tetrachlorverbindung weist nämlich noch eine zweite Reduktionsstufe bei —0,2 V gegen die gesättigte Kalomelektrode auf, die

bisher übersehen wurde. Polarographiert wird mit $t = 4,8$ sec und $m = 1,81$ mg/sec (bei offenem Stromkreis in dest. Wasser) in 70%igem Alkohol, 1 n an Kaliumnitrat und mit Salpetersäure auf p_H 1,5 eingestellt. Neben einer Stufe bei $-1,85$ V wird eine zweite bei $-0,16$ V festgestellt. Sie ist p_H -unabhängig und eine echte Diffusionsstufe. Bei Konzentrationen über $1,5 \cdot 10^{-3} m$ wird die Auswertung der Stufe durch Maxima erschwert bzw. unmöglich. Die 1,2-bis(chlorphenyl)-Verbindung und die 1,1,2-Trichlorverbindung zeigen unter den gleichen Bedingungen eine ähnliche Stufe bei etwa $-0,3$ V. Die Tetrachlorverbindung kann daher auch neben diesen und neben 1,1,1-Trichlor-2-hydroxy-2,2-bis(p-chlorphenyl)-äthan und 1,1-Dichlor-2,2-bis(p-chlorphenyl)-äthylen polarographisch bestimmt werden. Im binären System mit 90—99% Trichlor-2-oxy-2,2-bis(p-chlorphenyl)-äthan wird eine Genauigkeit auf $\pm 2,2\%$ erreicht. — Der Reaktionsmechanismus für die erste Stufe wird diskutiert.

¹ Analyt. Chemistry **29**, 1639—1641 (1957). Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa. (USA). — ² Polarography, Bd. II, S. 650. Interscience, New York, 1952.
K. CRUSE

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die polarographische Sauerstoffbestimmung in Fruchtsäften wird von A. MONZINI und G. BOTALLA¹ zur Überwachung bei der Fabrikation von Fruchtsäften herangezogen. Beobachtet wird einfach der Diffusionsstrom bei 0,4 V bei 28—34° C unter Stickstoff. Die Analyse ist aufgebaut auf Eichungen nach der Methode von VAN SLYKE. Gehalte bis hinab zu 0,02% werden auf $\pm 2\%$ genau erfaßt. Für den Analytiker ist von besonderem Interesse an diesen Messungen, daß allein beim Umgießen der Säfte ein erheblicher Anstieg des Sauerstoffgehalts erfolgt und daß die Herabsetzung des Sauerstoffgehaltes durch Stickstoff am wirkungsvollsten ist, wenn die Durchlüftung mit Stickstoff vor einer Wärmebehandlung vorgenommen wird.

¹ Chim. analytique **39**, 383—384 (1957). Stat. expér. froid, Mailand (Italien).
K. CRUSE

Vergleichende papierchromatographische Identifizierung der Weine. R. J. PELTONEN, M. KIVUNEN und H. SUOMALAINEN¹ schlagen vor, die Aminosäuren, deren Analytik sehr entwickelt ist, zur Unterscheidung verschiedener Weinsorten und verschiedener Jahrgänge der gleichen Weinsorte heranzuziehen: Auf die gleiche Weise kann auch die Aminosäurezusammensetzung während der Gärung und Reifung der Weine verfolgt werden. Die bei der Chromatographie störenden Salze werden entfernt, indem man die Aminosäuren mit einem Ionenaustauscher aus dem Wein abtrennt und danach in einem elektrolytischen Entsalzungsapparat reinigt. — *Ausführung:* Man verdünnt 20 ml Wein mit 50 ml Wasser und läßt die Lösung dreimal durch eine 150 mm hohe Säule ($\varnothing$ 13 mm) des stark sauren Ionenaustauschers Amberlite IR-120 in der H-Form fließen. Man wäscht das Harz mit 150 ml Wasser und eluiert die Aminosäuren mit 150 ml 1 n Salzsäure. Das Eluat wird im Vakuum bis zur Salzsäurefreiheit eingedampft, der Rückstand in 15 ml Wasser gelöst und in einem Entsalzungsapparat nach P. DECKER² entsalzt. Der entstandene Niederschlag wird zentrifugiert und die Lösung im Vakuum auf dem Wasserbad auf 2 ml konzentriert. Für das eindimensionale Chromatogramm werden 10 μ l des Konzentrats (1 : 10) auf die Startlinie aufgetragen. Als Lösungsmittel dient das Gemisch Butanol-Essigsäure-Wasser (4 : 1 : 5). Die Laufzeit beträgt 40 Std. Beim zweidimen-

sionalen Verfahren wird von 20 μ l Konzentrat ausgegangen. Lösungsmittel in der ersten Richtung ist 80%ige Phenol-Wasserlösung, die 1% Essigsäure enthält (Laufzeit: 14 Std). Darauf wird das Phenol bei 75°C verdampft. In der zweiten Richtung wird wie bei der eindimensionalen Methode verfahren. Nach Trocknen bei Raumtemperatur wird mit 0,2% Ninhydrin und 5% 2n Essigsäure in Butanol besprüht, $\frac{1}{2}$ Std bei 80°C in einem Entwicklungsschrank mit Frischluftspülung nach P. NEUENSCHWANDER und R. J. PELTONEN³ entwickelt. Die Verff. zeigen Photographien der Chromatogramme von weißem Bordeaux-, Rhein- und weißem Bourgognewein. Am stärksten variieren Alanin, Prolin, γ -Aminobuttersäure, Valin, Leucin und Isoleucin. Bei den schwächsten Flecken sind — wohl wegen der Vorbehandlung — kleine Veränderungen bei Parallelbestimmungen festzustellen. Die verschiedenen Jahrgänge eines Weines zeigen wahrnehmbare Unterschiede, jedoch bleiben die Verhältnisse unter den Aminosäuren dieselben.

¹ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **107**, 15—20 (1958). Staatl. Alkoholmonopol, Helsinki (Finnland). — ² Chem. Ztg. **74**, 268 (1950). — ³ Mikrochim. Acta **1957**, 71; vgl. diese Z. **158**, 205 (1957).
HANNA RITZEL

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Zink in Whisky¹ pipettiert man nach R. A. NELSON und M. J. PRO² in einen Schütteltrichter 15,0 ml Acetapuffer von pH etwa 4,5 (siehe unten), 2,0 ml 25% ige Natriumthiosulfatlösung und 5,0 ml vom zu analysierenden Whisky, mischt durch Schütteln, fügt 10 ml einer 0,001% igen Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff zu und schüttelt 2 min lang kräftig durch. Nach 10 min langem Absitzen trennt man die untere Phase ab und wiederholt die Ausschüttelung noch 2 mal in gleicher Weise. Von den vereinigten Auszügen bringt man eine Probe in eine 1 cm-Küvette. Die gleiche Manipulation führt man mit 5 ml Zinkstandardlösung (siehe unten) aus und bestimmt die Lichtabsorption beider Auszüge sowie zweier Blindansätze bei 540 m μ . Die Berechnung des Zn-Gehaltes in ppm geschieht nach der Formel: (Absorption der Probe — 0,040)/Absorption der Standardlösung. — *Acetapuffer*. Man löst 82 g analysenreines Natriumacetat und 62 ml 99,5% ige Essigsäure in 1500 ml dest. Wasser, schüttelt die Lösung mit 0,01% iger Dithizonlösung aus, läßt absitzen und filtriert. — *Zinkstandardlösung*. Man löst 1,2447 g analysenreines Zinkoxyd in 1 ml konz. Salzsäure, überführt diese Lösung in einen 1 Literkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf.

¹ Frühere Mitteilungen vgl. diese Z. **161**, 463 (1958). — ² J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 1100—1103 (1957). Alcohol Tobacco Tax Div. Lab., Washington, D.C. (USA).
K. SÖLLNER

Bestimmung von Methylalkohol in Branntweinen. Vergleichende Untersuchungen, die G. RANKOFF, A. POPOFF und A. JOVTSCHIEFF¹ ausgeführt haben, erstrecken sich auf: die Methode von B. SCHRIVER² (Farbreaktion von Formaldehyd mit Phenylhydrazin), bei der jedoch die Extraktion des Farbstoffes mit Amylacetat selten quantitativ verläuft; die Methoden mit Chromotropsäure; mit fuchsin-schwefeliger Säure (Methode von G. DENIGÈS²); und auf das im Schweizerischen Lebensmittelbuch beschriebene Verfahren, das sich nur für relativ große Methanolvermögen eignet. Als geeignet wurden die Methode mit Chromotropsäure und mit fuchsin-schwefeliger Säure befunden, wobei die Methode mit der Chromotropsäure wie folgt ausgeführt wird: Zu 5 ml der auf 5 Vol.-% Äthanol verdünnten Probe gibt man 5 ml eines 3 : 2-Gemisches aus KMnO₄-Lösung (5 g in 100 ml Wasser) und Phosphorsäure (6 ml in 100 ml Wasser), rührt, läßt 10 min stehen und versetzt mit 2 ml einer Oxalsäurelösung (7 g Oxalsäure in 50 bis 60 ml Wasser gelöst + 10 ml konz. Schwefelsäure

auf 100 ml aufgefüllt), wodurch die Lösung entfärbt wird; zu 2 ml dieser entfärbten Lösung gibt man 1 ml Chromotropsäurereagens (1 g + 0,5 g krist. Natriumsulfit in 100 ml Wasser) und 8 ml 81%iger Schwefelsäure, läßt 45 min bei 90°C stehen und photometriert nach dem Abkühlen bei grünem Filter. Nach dieser Methode können 0,01 bis 8 ml/l Methanol in Branntwein (40% Äthanol) bestimmt werden. — Für die Bestimmungsmethode mit dem SCHIFFSchen Reagens haben die Verf. bereits früher³ eine geeignete Arbeitsvorschrift gegeben, mit der 0,1 bis 10 ml/l Methanol in einer auf 10 ml Äthanol verdünnten Probe mit guter Genauigkeit bestimmt werden können.

¹ Dokl. bolgarskoj Akad. Nauk 10, H. 3, 197—200 (1957) [Bulgarisch] (mit dtsh. Zus.fass.) Akad. d. Wiss., Sofia (Bulgarien). — ² Vgl. z. B. diese Z. 128, 290 (1948). — ³ RANKOFF, G., A. POPOFF und A. JOVTSCHJEFF, C. R. Akad. Bulgare d. Sciences 8, Nr. 2 (1955).
O. POLLAK v. ENSHOFEN

Die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol in Äthylalkohol und Obstbranntwein nach dem Verfahren von DENIGÈS-KOLTHOFF führen G. RANKOFF, A. POPOFF und A. JOVTSCHJEFF¹ folgendermaßen durch. 5 ml Probe werden mit 0,25 ml Phosphorsäure (D 1,7) und 2 ml 3%iger Kaliumpermanganatlösung gut geschüttelt. Nach 15 min mischt man mit 1 ml 10%iger Oxalsäurelösung und 5 ml Schwefelsäure (1 + 3) und gibt zur wasserklaren Lösung 5 ml Schiffisches Reagens. Man stellt 3 Std in ein Wasserbad von $30 \pm 1^\circ\text{C}$ und mißt die Extinktion im Photoelektrocolorimeter FEK-M mit Grünfilter. Bei Methylalkoholgehalten von über 2—3 ml/l muß die gefärbte Lösung mit 10%iger Schwefelsäure verdünnt werden. Die Äthylalkoholkonzentration der Proben muß vor Beginn der Untersuchung auf 10% Äthylalkohol eingestellt werden, da der Äthylalkohol Einfluß auf die Farbtintensität hat. Die Auswertung der Extinktionen geschieht an Hand von Eichkurven, die jedesmal kontrolliert werden müssen. Die durchschnittliche Fehlerbreite der Bestimmung liegt bei ± 5 —7%.

¹ Dokl. bolgarskoj Akad. Nauk 8, H. 2, 53—56 (1955). Akad. Wiss., Sofia (Bulgarien).
HANNA RITZEL

Mit der Abtrennung des Methanols aus Obstbranntwein beschäftigen sich G. RANKOFF, A. POPOFF und A. JOVTSCHJEFF¹. Sie benutzen zur Destillation des Branntweins (500 ml Ausgangsmaterial) eine Laboratoriumsrektifizierkolonne, die bis zu 700 mm Höhe mit Glasringen (äußerer $\varnothing$ 3 mm, innerer $\varnothing$ 2 mm, Höhe 3 mm) gefüllt ist. Durch den Mantel dieser Kolonne lassen sie Wasser von 76°C zirkulieren. Die Dämpfe werden in einem Kugelkühler kondensiert. Zwischen der Kolonne und dem Kühler befindet sich eine Abzweigung mit absteigendem Kühler, die mit einem Hahn abgesperrt ist. Die Erhitzung des Destillationskolbens findet auf dem Glycerinbad statt. Nach mehrstündiger Erwärmung ($2\frac{1}{2}$ — $6\frac{1}{2}$ Std) wird der Hahn geöffnet und eine Fraktion von 25 ml entnommen, die nach Aussagen der Verf. nahezu sämtliches Methanol enthält. Bei Branntwein mit geringerem Alkoholgehalt müssen nach der Destillation wieder 25 ml reines Äthanol (95 Vol. %, methanolfrei) zugefügt werden.

¹ Dokl. bolgarskoj Akad. Nauk 8, Nr. 4, 25—28 (1955). Akad. Wiss., Sofia (Bulgarien).
HANNA RITZEL

Verfälschungen und Zusätze anderer Öle zu Speiseölen (Olivenöl) können nach J. C. BARTLET¹ mittels IR-Spektroskopie nach dem Differentialverfahren nachgewiesen werden. Mit dem Perkin-Elmer Doppelstrahlspektrometer, Modell 21, wird zunächst die Null-Linie (75% Durchlässigkeit bei 900 cm^{-1}) gemessen, indem in

beiden Küvetten (0,1 cm; Natriumchlorid) eine 10% ige Lösung von Olivenöl in Tetrachlorkohlenstoff eingefüllt wird. Die Null-Linie ist erwartungsgemäß fast eine Gerade. Nun gibt man in die eine Küvette die Probenlösung und registriert das Spektrum unter gleichen Bedingungen (Spaltweite 300 μ , Laufgeschwindigkeit 100 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$). Gemessen wurden gegen Olivenöl *Baumwollsamöl*, *Saflorsamenöl*, *Sojabohnenöl*, *Kokosnußöl* und *Palmkernöl* von 1200—850 cm^{-1} , ferner Zusätze von reinem *Rapsöl* zu Olivenöl von 1200—900 cm^{-1} . Rapsöl kann noch bei weniger als 20% Beimischung im Olivenöl nachgewiesen werden. Eine ähnliche Empfindlichkeit wird auch mit Mischungen anderer Öle festgestellt. Eine Identifizierung der Spektren nach der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Öle ist nicht durchgeführt worden; nur wird das stark ausgeprägte Maximum von Rapsöl bei 1078 cm^{-1} der Erucasäure zugeschrieben. Das Verfahren soll auch für den Nachweis von Verfälschungen in Butter herangezogen werden.

¹ Nature (London) **180**, 1071—1072 (1957). Food and Drug Labs., Ottawa (Canada).
H. SPECKER

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung der Milchsäure in Magermilchpulver geben J. VELASCO und C. R. NOLL jr.¹ an. Sie reinigen den vom Eiweiß befreiten Extrakt mit einer Kombination von Kationen- und Anionenaustauscher und bestimmen die Milchsäure mit Hilfe der p-Phenylphenol-Farbreaktion. — *Bereitung der Säulen*. In ein Glasrohr von 30 cm Länge und 15 mm $\varnothing$ werden 15 cm hoch Amberlite IR-120 und in ein Glasrohr von 45 cm Länge 25 cm hoch Amberlite IRA-400 eingefüllt. Man wäscht beide Säulen 15 min. Dann schiebt man nacheinander durch den Kationenaustauscher 150 ml Wasser, 375 ml 1,5 n Ammoniak, 300 ml Wasser, 375 ml 1 n Salzsäure und 500 ml Wasser, durch den Anionenaustauscher 250 ml Wasser, 450 ml 1 n Sodalösung und 500 ml Wasser. Die Durchflußgeschwindigkeit soll maximal 0,2 ml/cm Austauscher/min betragen. — *Arbeitsvorschrift*. 5 g Magermilchpulver werden in einem 125-ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml 80% igem Methanol 15 min lang geschüttelt oder gerührt und dann 1 Std im Kühlschrank bei 5—10° C stehen gelassen. Man filtriert und wäscht mit 5 bis 10 ml 80% igem Methanol nach und füllt dann auf 125 ml auf. Man setzt auf den Kationenaustauscher einen Scheidetrichter und verbindet die beiden Säulen mit Hilfe eines Gummischlauches siphonartig. Man läßt nun den Extrakt aus dem Scheidetrichter mit einer Geschwindigkeit von 3 ml/min auf die Säulen laufen und spült mit 250 ml Wasser nach, wobei man die auslaufenden Flüssigkeiten verwirft. Man löst dann die Verbindung zwischen den beiden Säulen, eluiert das Lactat aus dem Anionenaustauscher mit 200 ml 1 n Sodalösung und sammelt das Eluat in einem 200-ml-Meßkolben. Zur colorimetrischen Bestimmung gibt man 1 ml Eluat bzw. 1 ml Calciumlactat-Standardlösung (1,71 g Calciumlactatpentahydrat in 1 Liter gelöst) bzw. 1 ml 1 n Sodalösung (für den Blindwert) in je ein Reagensglas (18 $\times$ 150 mm). Man fügt 6 ml konz. Schwefelsäure aus einer Bürette hinzu, schüttelt 1 min und stellt dann die Gläser 5 min in ein siedendes Wasserbad. Nach Abkühlen versetzt man mit 0,05 ml p-Phenylphenolreagens (1,00 g p-Phenylphenol zu 100 ml mit 0,08 n Natronlauge gelöst), schüttelt 1 min lang, läßt 1 Std stehen und liest im Colorimeter bei 570 $\text{m}\mu$ ab. Man überprüft die Ablesung nach 2 Std. Die Werte sollen innerhalb 1% Durchlässigkeit übereinstimmen. Die Konzentration der Milchsäure wird aus der Eichkurve entnommen, die man unter Verwendung von 2, 4, 6, 8 und 10 μg Milchsäure/ml nach der beschriebenen Methode aufgestellt hat.

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 1081—1084 (1957). Agric. Marketing Service, Beltsville, Md. (USA).
L. ACKER

Eine Wasserbestimmung in Fleischprodukten und anderen Lebensmitteln, die nur höchstens 15 min dauert, beschreiben C. H. PERRIN und P. A. FERGUSON¹. — *Arbeitsweise*. 25 g der gut und schnell zerkleinerten und gemischten Fleischproben werden in Aluminiumschalen von etwa 20 × 20 × 5 cm Größe auf dem Boden ausgestrichen und in einem 2600 Watt-Ofen bei 200° C 5–10 min erhitzt. Zur Überprüfung der Gewichtskonstanz kann 2 min nachgetrocknet werden. Die heißen Schalen werden durch Aufsetzen auf eine dicke kalte Aluminiumplatte abgekühlt. Wenn sie sich von Hand kalt anfühlen, kann gewogen werden. Der Gewichtsverlust mit 4 multipliziert ergibt den Prozentgehalt an Feuchtigkeit.

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 1093–1100 (1957). Canada Packers Ltd., Toronto, Ont. (Canada). B. ROSSMANN

Zur Erkennung von gehärteten Fetten in Schokoladeartikeln bestimmt F. TH. VAN VOORST¹ die Jodzahl der festen Fettsäuren. — *Ausführung*. Zur Gewinnung der Fettsäuren werden 20 g Fett mit 10 ml 96%igem Alkohol und 15 ml 50%iger Kalilauge in einer Porzellanschale vermischt, worauf man unter Rühren zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in heißem Wasser aufgenommen und mit verd. Schwefelsäure gegen Methylrot angesäuert. Nach Aufkochen filtriert man durch ein nasses Filter und wäscht mit kochendem Wasser bis zur neutralen Reaktion. Das nasse Filter wird in der Soxhlet-Apparatur mit Äther extrahiert; der Rückstand vom Ätherextrakt ist ein Gemisch der freien Fettsäuren. 5 g dieser Fettsäuren werden in 96%igem Alkohol gelöst und mit 3 g Bleiacetat, gelöst in warmem Alkohol, versetzt. Das Gesamtvolumen soll 200 ml nicht übersteigen. Nach Stehen über Nacht bei 15° C gießt man die überstehende Flüssigkeit so weit wie möglich ab. Der Niederschlag wird mit ungefähr 100 ml 96%igem Alkohol in einem Zentrifugenglas vermischt und dann zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wird weggegossen und das Waschen in der gleichen Weise wiederholt. Nun löst man den Bleiniederschlag in etwa 200 ml siedendem Alkohol, dem 1 ml Eisessig zugefügt wurde. Nach Stehen über Nacht bei 15° C wird zentrifugiert und in der gleichen Weise wie vorher ausgewaschen. Mit einem Gemisch von Äther und 4 n Salpetersäure spült man die Bleisalze in einen Scheidetrichter über, wo man durch Umschütteln und Zufügen weiteren Lösungsmittels (Äther + Salpetersäure) alles in Lösung bringt. Danach läßt man die Salpetersäure ablaufen und wäscht die ätherische Lösung bis zur Säurefreiheit. Die ätherische Lösung wird durch ein kleines Filter, in dem sich zur Bindung des Wassers etwa 1 g Tragant befindet, in einen Fettextraktionskolben filtriert. Man destilliert den Äther ab und trocknet die Fettsäuren bei 100° C. Für die Bestimmung der Jodzahl, die nach der Methode von WINKLER erfolgt, nimmt man im allgemeinen die gesamte Menge, jedoch soll sie 1,5 g nicht übersteigen. — Im Durchschnitt wurde im Fett handelsüblicher Schokoladeartikel eine Jodzahl der festen Fettsäuren von 1,7 gefunden.

¹ Chem. Weekbl. **1957**, 443–445. Keuringsdienst voor Waren, Alkmaar (Holland). L. ACKER

Um Kaffeesatz in frischem, geröstetem Kaffee nachzuweisen, verteilt Y. POMERANZ¹ 10 mg der gemahlenden Substanz gleichmäßig auf Filtrierpapier, so daß die einzelnen Teilchen sich bei der Durchfeuchtung mit kochendem Wasser nicht stören können. Dabei werden die Filtrierpapiere, gegebenenfalls in mehreren Schichten, auf Uhrgläser oder Petrischalen ausgebreitet. Bereits nach der Auslaugung, besser aber nach dem Trocknen werden die Filterscheiben unter UV-Licht betrachtet. Jedes Teilchen frischen Kaffees (auch von rohem) fluoresciert gelblich, während bereits erschöpfter Kaffee (Kaffeesatz) nicht mehr fluoresciert.

Ausgelaugter Kaffee hat außerdem einen geringeren Asche- und Coffeingehalt und gibt nur noch wenig wasserlösliche Stoffe ab. Kaffee-Ersatzmittel lassen sich nach der gleichen Methode unter der Quarzlampe erkennen, da Zichorie braun, Getreide braungelb fluorescieren.

¹ Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 527—529 (1957). Food Test. Lab., Haifa (Israel). B. ROSSMANN

Zur Bestimmung von Coffein in „coffeinfreiem“ Kaffee tragen H. HADORN und H. SUTER¹ bei. Um auch in 2—3 g entcoffeiniertem Kaffee den Coffeingehalt zuverlässig bestimmen zu können, was nach den bekannten Methoden nicht möglich sein dürfte, modifizieren und kombinieren die Verf. die Verfahren von F. F. CORTES² und J. RICHTER³. — Beim *Aufschluß* verfahren sie nach CORTES, indem sie 2 g gemahlene Kaffee mit 2—3 ml konz. Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad 15—20 min erhitzen, wobei Coffein unzersetzt bleibt. Die verkohlte organische Substanz wird zu feinem Pulver verrieben und mit 30 ml siedendem Wasser nochmals erwärmt. Man filtriert durch ein Faltenfilter (Ø 12,5 cm) und wäscht mit 20 ml Wasser nach. Das Filter wird mit 20—30 ml Wasser 3 Std gründlich extrahiert. Die wäßrige Extraktlösung und das Filtrat werden vereinigt und mit 30%iger Natronlauge gegen Methylorange neutralisiert. Nach Zusatz von 1—2 ml konz. Ammoniak wird das Coffein im Scheidetrichter einmal mit 50 ml und 2 mal mit 25 ml Chloroform ausgeschüttelt. Das in 3—5 ml Chloroform gelöste Rohcoffein filtrieren die Verf. durch eine Säule von 1,5—2 g aktiviertem Aluminiumoxyd, das mit ammoniakgesättigtem Chloroform angefeuchtet worden ist. Mit 20 bis 25 ml Chloroform wird nachgewaschen. Nach Verdampfen des Chloroforms auf dem Wasserbad und Lösen des Rückstands in wenig Chloroform, 2 ml Wasser und 1,0 ml 16%iger Schwefelsäure, wird die wäßrige Coffeinelösung nach Abdampfen des Chloroforms in ein spitzen Zentrifugenröhrchen von 50 ml Inhalt quantitativ übergeführt, nochmals mit 1,0 ml 16%iger Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 7 ml aufgefüllt. Es wird 0,5 ml 0,5 n Jodlösung zugesetzt und nach 5 min langem Stehen in Eiswasser kräftig zentrifugiert. Der Niederschlag wird nach einmaligem Waschen mit 1 ml 4%iger kalter Schwefelsäure und Aufsaugen der letzten Tropfen mit Filtrierpapier zu genau 50 ml in absolutem Alkohol gelöst. Man mißt die Extinktion im Beckman-Photometer bei 400 m μ in der 1 cm-Küvette gegen Wasser oder Alkohol. Die Eichkurve wird in analoger Weise mit einer wäßrigen Coffeinelösung erhalten.

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **48**, 63—79 (1957). Laboratorium VSK, Basel (Schweiz). — ² Rev. Soc. brasil Quim. **4**, 105 (1933); Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **74**, 106 (1937). — ³ Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **98**, 107 (1954); vgl. diese Z. **146**, 301 (1955). HANNA RITZEL

Den papierchromatographischen (p-chr) Nachweis der Antiseptica Benzoesäure(I), o- und p-Chlorbenzoesäure(II u. III), Salicylsäure(IV) und p-Hydroxybenzoesäure(V) und einiger Ester in Lebensmitteln führt J. L. JOUX¹ nach folgendem Verfahren durch. — *Extraktion*. Man verreibt 50—60 g des fein zerkleinerten Analysenmaterials mit 15 ml 10%iger Schwefelsäure und verdünnt mit 60 ml siedendem Wasser. Dann fügt man unter ständigem Umrühren je 10 ml einer 15%igen Cyanoferat(II)-Lösung und einer 30%igen Zinkacetatlösung zu, erhitzt unter Rückfluß 30 min lang zum Sieden und filtriert rasch durch einen Büchnertrichter. Das etwas trübe Filtrat versetzt man nochmals mit je 2 ml der Fällungsreagentien und mit 0,05 g trockenem NaCl und filtriert heiß durch ein Faltenfilter. Nach dem Erkalten schüttelt man 2 mal mit je 30 ml eines Gemisches

gleicher Teile Äther und Petroläther aus, wäscht die vereinigten Auszüge 2 mal mit gesättigter Kochsalzlösung und 2 mal mit dest. Wasser. Dann entzieht man dem organischen Lösungsmittel die Antiseptica durch 2maliges Extrahieren mit je 20 ml einer Mischung gleicher Teile NaCl-Lösung und 5%iger Kalilauge, erhitzt zur Verseifung ggf. vorhandener Ester die vereinigten alkalischen Auszüge 30 min lang unter Rückfluß, säuert nach dem Erkalten mit 10%iger Schwefelsäure an, nimmt die Substanzen, wie oben beschrieben nochmals in Äther-Petroläther auf und wäscht mit 10%iger NaCl-Lösung und 10 m Wasser. Nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat läßt man das Lösungsmittel verdunsten und löst den Rückstand mit den gleichen Solventien zu insgesamt 0,5 ml. Die *p*-chr Entwicklung führt man auf Papier (Fa: Arches, 302) mit den Lösungsmittelsystemen 1. n-Butanol-Äthanol-1,5 n Ammoniak-Ammoniumcarbonatpuffer 40:11:19 oder 2. Butanol-1,5 n Ammoniak 35:65 oder 3. Isoamylol-Äthanol-1,5 n Ammoniak 150:75:50 bei 20° C durch. Zur Sichtbarmachung der Substanzflecken besprüht man die 10 min bei 85° C getrockneten P-chr mit folgender Lösung: je 0,025 g Methylrot und Bromphenolblau in 100 ml 95%igem Äthanol, verdünnt mit 300 ml m/15 NaH_2PO_4 -Puffer von p_H 7. Man läßt IV als Bezugssubstanz mitlaufen und berechnet das Verhältnis der Laufstrecken für die von IV = 1 als R_f -Werte. Verf. gibt in einer Tabelle folgende Werte an (Reihenfolge: System 1., 2., 3. R_f -Wert, R_s -Wert): I: 1. 0,56—0,59; 0,91—0,95. 2. 0,38—0,40; 0,76—0,80. 3. 0,38—0,40; 0,86—0,90. II: 1. 0,58—0,61; 0,94—0,98. 2. 0,42—0,45; 0,86—0,90. 3. 0,41—0,44; 0,93—0,97. III: 1. 0,65—0,68; 1,06—1,10. 2. 0,56—0,59; 1,12—1,16. 3. 0,48—0,50; 1,09—1,13. IV: 1. 0,60—0,63; 1,00. 2. 0,49—0,52; 1,00. 3. 0,43—0,46; 1,00. V: 1. 0,34—0,37; 0,55—0,58. 2. 0,10—0,12; 0,21—0,23. 3. 0,18—0,20; 0,42—0,45.

¹ Ann. Falsificat. Fraudes 50, 205—211 (1957). Inst. Appert (Frankreich).

K. SÖLLNER

Elektrophoretische Untersuchungen an Subtilin, einem antibiotischen, in der Nahrungsmittelindustrie verwendbaren Polypeptid, haben ergeben, daß das Präparat sich in vorwiegend zwei Komponenten A und B trennen läßt, wenn nach L. E. SACKS und J. W. PENCE¹ nach folgender Methode gearbeitet wird: Im Karler-Misco-Gerät wird der im Winkel von 20° C gegen die Horizontale geneigte Papierbogen vom oberen Ende mit Phosphatpufferlösung (p_H 6,8, Ionenstärke 0,01) versorgt und die Subtilinprobe als 0,4%ige wäßrige Lösung mittels 1—2 mm starken Papierdochtes im Verlaufe von 18 Std aufgegeben. Elektrolysiert wird mit 740 V (13 V/cm) quer zur Chromatographierichtung. Nach Beendigung der Elektrolyse (1—3 Tage) wird der Bogen vor einem Föhn getrocknet. Die schneller wandernde Fraktion B, die auf dem halbtrockenen Bogen gut sichtbar ist, wird während des Trocknens angezeichnet. Gefärbt wird nach der von S. C. PAN und J. D. DUTCHER² angegebenen Technik (Vorbehandeln mit Chlor und Besprühen mit Jodid-Stärkelösung). Die gefärbten Zonen können auch ausgeschnitten, eluiert und bei 287 m μ photometriert werden. — Auch eine präparative Trennung der Fraktionen ist möglich, sie wird aber vorteilhafter am größeren Karler-Prep-Gerät am vertikal hängenden Bogen durch Elektrolyse mit 1000 V (22 V/cm) während 36—40 Std vorgenommen mit Phosphatpufferlösung (p_H 6,5) und der Ionenstärke 0,005. Die Probe wird dann in 0,2%iger Lösung aufgegeben. Die abtropfenden Fraktionen werden durch Schütteln mit 40 mg Amberlite IR-120/ml Phosphatlösung (einige Minuten) und anschließend durch Zugabe von Permutit A (bis zum Wiederanstieg der p_H -Wertes auf 5) vom Kaliumphosphat befreit. Subtilin kann auch mit n-Butylalkohol aus der mit 20% Eisessig versetzten Lösung extrahiert werden. — Mit Fraktion A wird eine hoch aktive Fraktion gewonnen (125% derjenigen

des Ausgangsmaterials) wenn die Elektrolyse nicht mehr als 36 Std andauert. Fraktion B besitzt nur bis zu 10% der antibakteriellen Aktivität des Ausgangspräparates (gemessen an *Arthrobacter citreus* als Testsubstanz). Weitere drei Fraktionen sind nur schwer trennbar und werden nicht identifiziert.

¹ Analyt. Chemistry 29, 1802—1805 (1957). Western Reg. Res. Lab., Albany, Calif (USA). — ² Analyt. Chemistry 28, 836 (1956); vgl. diese Z. 156, 235 (1957).
K. CRUSE

Vitamine. Eine neue Methode zur Bestimmung von Vitamin A haben P. BUDOWSKI und A. BONDI¹ ausgearbeitet. Sie beruht auf der Umwandlung von Vitamin A in Anhydrovitamin A durch Wasserabspaltung in benzolischer Lösung unter Einwirkung von p-Toluolsulfonsäure. Für die Bestimmung wird die Tatsache ausgewertet, daß die Extinktion bei 399 m μ hierbei erheblich zunimmt. (Anhydrovitamin A besitzt 3 Absorptionsmaxima bei 358, 377 und 399 m μ .) Verseifung und Extraktion des Unverseifbaren werden nach den Standardmethoden² durchgeführt. Der Rückstand vom Extrakt wird in Benzol aufgenommen, so daß schließlich auf 1 ml 5—50 i.E. Vitamin A kommen. 1 ml der Benzollösung des Unverseifbaren wird mit 4 ml der Katalysatorlösung (15 mg p-Toluolsulfonsäure-monohydrat werden in 100 ml Benzol in der Siedehitze gelöst. Dann destilliert man 10 ml des Lösungsmittels ab, um etwa vorhandene Feuchtigkeit zu entfernen, läßt abkühlen und füllt mit trockenem Benzol wieder auf; vor Gebrauch soll die Destillation zur Aktivierung wiederholt werden) gemischt. Nach 1 min neutralisiert man den Katalysator durch Schütteln mit 5 ml 0,5 n Natronlauge (1 min lang). Es kann auch hierfür 1 g Na₂CO₃ genommen werden. Die Extinktion der durch Zentrifugieren oder Absitzenlassen geklärten Lösung mißt man im Spektralphotometer bei 399 m μ gegen eine Mischung von 1 Vol. der Lösung des Unverseifbaren in Benzol mit 4 Vol. Benzol, deren Durchlässigkeit zu 100% gesetzt wird. Der so erhaltene Wert stellt die auf die Wasserabspaltung zurückgehende Zunahme der Extinktion (E_D) dar. Daraus berechnet sich der Vitamin A-Gehalt zu: Vitamin A in i.E./ml der verwendeten Lösung = $E_D/0,0122$ Die Extinktion von 0,0122 entspricht 1 i.E. Vitamin A. Sie wurde bei Verwendung des U.S.P.-Standards für Vitamin A erhalten. Die angegebene Methode ist von hoher Spezifität und damit der Carr-Price-Methode überlegen, die auch auf andere Stoffe anspricht. Die Ergebnisse sind daher durchweg niedriger als die mit der Carr-Price-Methode erhaltenen. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß eine chromatographische Reinigung des Unverseifbaren nicht notwendig ist.

¹ Analyst 82, 751—760 (1957). Agric. Res. Station, Rehovot (Israel). — ² Methods of Vitamin Assay, 2. Aufl. Intersc. Publ. Inc. New York 1951. S. 28. L. ACKER

Nach neuen Versuchen von R. PLETICHA¹ führt die früher angegebene *chromatopolarographische Thiaminbestimmung*² mittels Papierverteilungschromatographie bei Extrakten aus natürlichem Material nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Es ist vielmehr erforderlich, das Thiamin stärker als allein durch ein Einengen der Extrakte anzureichern und es von der Menge der Ballaststoffe möglichst zu trennen. Vorgeschlagen wird hierfür die Adsorption an Fullererde. — *Vorschrift. Trockenhefe* wird zunächst 45 min mit 0,1 n Schwefelsäure auf dem siedenden Wasserbad extrahiert. Das opalisierende Zentrifugat wird mit Natriumacetat auf den pH-Wert 4,5 eingestellt und mit Fullererde vermischt. Nach einigen Stunden wird abzentrifugiert. Fällt der Jansen-Test im Zentrifugat negativ aus, so wird die noch feuchte Erde mit 5%iger Natronlauge (2 g auf 10 ml aufgefüllt) durchmischt und sofort zentrifugiert. Das Zentrifugat enthält Thiamin in der anodisch wirksamen

Thiolform und wird direkt polarographiert. Das Polarogramm — zweckmäßig das abgeleitete Polarogramm — läßt eine ganze Reihe aktiver Substanzen erkennen, es kann jedoch auf Thiamin analysiert werden, wenn eine zweite Probe mit bekanntem Thiaminzusatz der gleichen Behandlung unterworfen und parallel analysiert wird. Glutathion und Cystein werden unter den gleichen Bedingungen nicht von Fullererde adsorbiert. Daß im Vergleich zur fluorimetrischen Bestimmung zu hohe Resultate erhalten werden, wird auf die polarographische Aktivität der mit adsorbierten gebundenen (phosphorylierten) Formen des Thiamins zurückgeführt, die also mit erfaßt werden. — Auch über erste Versuche mit Ionenaustauschern wird berichtet. Hier wirkt sich nachteilig aus, daß große Volumina entstehen und starke Verdünnungen die Analyse erschweren. Außerdem besteht die Gefahr der Luftoxydation.

¹ Pharmazie 12, 675—680 (1957). Akad. landw. Wiss., Prag-Ruzyně (ČSR). —

² PLETICHA, R.: Pharmazie 12, 219 (1957); vgl. diese Z. 160, 66 (1957) sowie Pharmazie 9, 734 (1954); vgl. diese Z. 147, 295 (1955). K. CRUSE

Für die Bestimmung der Ascorbinsäure empfiehlt K. HUBICKÁ¹ die *amperometrische Titration mit 0,05 n Cyanoferat(III)-Lösung* in phosphatgepufferter Lösung vom pH-Wert 7. Ascorbinsäure wird zu Dehydroascorbinsäure oxydiert, 1 Mol verbraucht also 2 Mole $K_3Fe(CN)_6$. Indicatorelektrode ist eine rotierende Platinmikroelektrode, Vergleichselektrode die gesätt. Kalomelektrode. Man arbeitet bei einer angelegten Spannung von 0,2—0,3 V. Der mittlere Fehler beträgt $\pm 2\%$, überschreitet also nicht die in der graphischen Methode zulässigen Grenzen. Anwesende Dextrose stört nicht. — Bei der Titration mit 0,05 n $K_2Cr_2O_7$ - oder 0,05 n K_2CrO_4 -Lösung in saurer oder nahezu neutraler Lösung ergeben sich stark schwankende Werte.

¹ Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska (Lublin), Sect. AA, 10, 35—42 (1957) [Polnisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.) Anorg.-chem. Inst. A. KURTENACKER

Für die Bestimmung von Tocopherol in oxydierten Fetten haben E. N. FRANKEL, C. D. EVANS und J. C. COWAN¹ ein einfaches Verfahren angegeben, mit dem sie die störenden Stoffe entfernen. Sie erhitzen die Fette 10—15 min lang bei 210° C im Vakuum (unter 1 mm Hg), wobei zur Durchwirbelung Stickstoff eingeleitet wird. Anschließend wird sofort auf Raumtemperatur abgekühlt. Diese Behandlung reicht aus, um alle Peroxyde zu entfernen, bzw. zu zerstören. Die vorhandenen Tocopherole werden dabei nicht merklich angegriffen. Bei dem Vergleich dieser Arbeitsweise mit den bisher zur Entfernung der störenden Peroxyde empfohlenen Verfahren (Behandlung mit 80%iger Schwefelsäure, kalte oder heiße Verseifung) erwies sich deutlich die Überlegenheit der Hitzebehandlung. Am ungünstigsten lagen die Ergebnisse bei kalter Verseifung. Peroxyde lassen sich auch entfernen durch Chromatographie an Kieselsäure. 100 ml einer 10%igen Lösung von Sojaöl in Benzol werden zu diesem Zweck durch eine Säule aus Kieselsäure ($1,9 \times 10$ cm) unter Stickstoffdruck bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 3 ml/min geschickt. Die Säule wird mit 100 ml Benzol nachgewaschen. Dabei wird der Tocopherolgehalt nicht beeinflusst. Versuche zeigen, daß durch die Hitzebehandlung eine Regenerierung etwa bereits oxydierter Tocopherole nicht möglich ist. Die Bestimmung der Tocopherole erfolgt nach dem Verfahren von M. H. STERN und J. G. BAXTER².

¹ J. amer. Oil Chemists' Soc. 34, 544—546 (1957). North. Utiliz. Res. Dev. Div., Peoria, Ill. (USA). — ² Analyt. Chemistry 19, 902 (1947). L. ACKER

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Über die spektrophotofluorimetrische Bestimmung therapeutisch verwendeter Substanzen nach deren Aktivierung mit UV-Licht berichten S. UDENFRIEND, D. E. DUGGAN, B. M. VASTA und B. B. BRODIE¹. Verff. haben beobachtet, daß organische Stoffe, wenn sie in gelöstem Zustande mit monochromatischem Licht der ihrem UV-Absorptionsmaximum entsprechenden Wellenlänge bestrahlt werden, zur Fluoreszenz angeregt werden, deren Stärke ihre Messung in Mengen von weniger als 1 µg/ml gestattet. Die Aktivierungsintensität ist vom pH-Wert der vorliegenden Lösung abhängig. Für die Aktivierung muß ein Gerät verwendet werden, welches die Erzeugung intensiven, monochromatischen UV-Lichtes ermöglicht, wie das Aminco-Bowman-Spektrophotofluorimeter oder das Farrand-Spektrofluorimeter. Die Arbeit enthält eine Tabelle mit den Wellenlängen der maximalen Aktivierung, der Fluoreszenzmaxima, dem für die Aktivierung optimalen pH-Wert der Lösung und der Nachweisgrenze für 45 pharmazeutisch wichtige Substanzen.

¹ J. Pharmacol. exp. Therapeut. **120**, 26—32 (1957). Nat. Heart Inst. Bethesda, Ind. (USA).
K. SÖLLNER

Für die gravimetrische Quecksilberbestimmung als (Strychnin). HgJ_3 ($\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{HJ} \cdot \text{HgJ}_2$) gibt R. L. HERD¹ folgende allgemein anwendbare *Arbeitsvorschrift: Vorbereitung der Proben. 1. Organische Quecksilbersalze*. Man erhitzt die Probe in einem Zersetzungskolben mit Kühler mit 2,5 g Natriumsulfat und 5 ml Schwefelsäure zuerst vorsichtig, später über voller Flamme, bis eine farblose Lösung entsteht. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 10 ml Wasser und fügt gesätt. Bromwasser zu, bis die Lösung gelb bleibt. Man kocht unter Rückfluß bis das Brom verschwunden ist, kühlt und spült wiederum mit 10 ml Wasser, überführt dann die Lösung in ein 150 ml-Becherglas und spült mit 5 ml Wasser, 5 ml 0,1 m KJ-Lösung und nochmals 5 ml Wasser nach. — *2. Salben*. In einem 125 ml-Scheidetrichter bringt man die Probe zum Schmelzen und löst sie unter Schütteln in 75 ml siedendem Petroläther (Kp 63—69° C). Nach Zusatz von 10 ml verd. Salzsäure (1 + 2) schüttelt man, bis alles HgNH_2Cl gelöst ist. Die wäßrige Phase wird durch Baumwolle in ein 150 ml-Becherglas filtriert. Die ätherische Phase schüttelt man mit 3 ml Bromwasser und 5 ml Wasser bis das Brom verschwunden ist und filtriert die wäßrige Phase wieder in das Becherglas. Dann wäscht man noch 3 mal mit je 5 ml Wasser. Die Waschflüssigkeit soll jetzt keine Reaktion mit 5 Tropfen 0,1 m KJ-Lösung und 0,5 ml 0,01 m Strychninsulfatlösung mehr zeigen. — *3. Kalomeltabletten*. Die gepulverte Probe versetzt man im Zersetzungskolben mit 10 ml Bromwasser und 5 ml verd. Salzsäure (1 + 2). Man erhitzt mit Unterbrechungen bis alles Brom verschwunden ist. Nach dem Abkühlen wird die Lösung unter Nachspülen mit insgesamt 30—40 ml Wasser durch einen Goochtiigel in ein 150 ml-Becherglas filtriert. — *4. Kalomeltabletten mit purgierenden Stoffen*. Man erhitzt die Probe mit 10 ml Alkohol unter leichtem Schütteln auf dem Dampfbad zum Sieden, läßt abkühlen, dekantiert durch einen Goochtiigel mit Asbesteinlage und spült mit 3 mal 10 ml Alkohol und 2 mal 5 ml Wasser nach. Das Asbestplättchen gibt man in den Kolben zurück, spült mit 10 ml gesätt. Bromwasser und 5 ml verd. Salzsäure die Reste vom Tiegel ebenfalls hinein und verfährt weiter wie unter 3. — *5. Lösungen*. Man entnimmt einen aliquoten Teil oder konzentriert verdünnte Lösungen, so daß die gewünschte Hg-Menge in 10 ml enthalten ist, und verfährt alsdann wie unter 3. Sind organische Hg-Salze anwesend, so dampft man zur Trockne ein und zersetzt wie unter 1. — *Ausführung der Bestimmung*. Man fügt zur Probenlösung mit 20—100 mg Hg langsam 0,1 m KJ-Lösung, bis sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder gelöst hat und noch weitere 5 ml im Überschuß zu. Falls die Lösung nicht

schon vorher sauer war, wird mit 3 ml verd. Salzsäure (1 + 2) angesäuert und mit einigen Tropfen 0,01 m Natriumhydrogensulfatlösung die Jodfarbe vollständig beseitigt. Jetzt fügt man unter Rühren 0,01 m Strychninsulfatlösung zu, bis sich der Niederschlag zusammenballt und absetzt (1 ml für 4 mg Hg). Mit 2 bis 3 Tropfen Reagenslösung wird auf Vollständigkeit der Fällung geprüft. Man läßt unter gelegentlichem Umschütteln 1 Std stehen und saugt durch einen gewogenen Gooch-tiegel unter Nachspülen mit 4mal 5 ml Wasser ab. Weitere 5 ml Waschwasser werden gesondert aufgefangen und auf Strychnin geprüft. Es soll mit VALSER's Reagens (Quecksilberjodidlösung) nur eine schwache Opaleszenz erscheinen. Man trocknet 1 Std bei 105° C, läßt im Exsiccator abkühlen und wägt aus.

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists 38, 645—650 (1955). Food a. Drug Admin., St. Louis, Mo. (USA).
MARGOT ZIMMERMANN

R. L. HERD¹ hat das vostehende Verfahren auf die Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen (*Phenylquecksilberchlorid, Quecksilber(II)-jodid, Nitromersol, Quecksilber(II)-oxyd, Kalomeltabletten, Merbromin*) durch 10 verschiedene, unabhängig voneinander arbeitende Mitarbeiter anwenden lassen. Verf. kommt durch die statistische Auswertung der Versuchsergebnisse seiner Mitarbeiter zu dem Schluß, daß mit Ausnahme der Merbrominbestimmung eine Genauigkeit von $\pm 2,3\%$ erreicht wird.

KLAUS BRODERSEN

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists 40, 819—824 (1957).

Bestimmung des ätherischen Öles von Rosa Damascena Mill. Nach Versuchen von D. IVANOFF, C. IVANOFF, N. MARÉCOFF und I. OGNIANOFF¹ können die frisch gepflückten Rosenblüten in einer 20%igen Kochsalzlösung 5 Tage lang aufbewahrt werden, ohne daß der Gehalt an Rosenöl eine Änderung erfährt. Da man für die Bestimmung des Rosenöls, um einen guten Durchschnitt zu erhalten, 2,5 bis 3 kg Blüten (Blumenblätter oder Kelchblätter) benötigt, die unter Umständen nicht in einem Tage gewonnen werden können, hat das Konservierungsverfahren Bedeutung. Die Konservierung erfolgt durch vollständiges Eintauchen der Blüten in etwa die doppelte Menge 20%iger NaCl-Lösung.

¹ Dokl. bolgar. Akad. Nauk 8, H. 2, 57—60 (1955). Univ. Sofia (Bulgarien).

B. ROSSMANN

Die chromatographische Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Rosenöl beschreiben D. IVANOFF, N. MARÉCOFF, S. PAVLOVA und L. IVANOVA¹. Als stationäre Phase dient Aluminiumoxyd mit einer Aktivität zwischen den Oxyden I und II nach BROCKMANN. Petroläther, der durch eine 40 cm lange Aluminiumoxyd-kolonnen gelaufen ist, wird als Lösungsmittel verwendet. Mit einer Testmischung, die in ihrer Zusammensetzung etwa dem Rosenöl entsprach, wurde die beste Arbeitsmethode ausgewählt: Die zu trennende Mischung (etwa 2 g Rosenöl) wird mit möglichst wenig Petroläther (etwa 10 ml) auf die Aluminiumoxydsäule gegeben. Mit 120 g Aluminiumoxyd (Säulendurchmesser 2 cm, Säulenlänge 40 cm) gelingt es, die Kohlenwasserstoffe gut vor den sauerstoffhaltigen Verbindungen zu eluieren. Die 20 ml-Fractionen (insgesamt etwa 140 ml) werden bei 60° C bzw. 80° C vom Lösungsmittel befreit, bis sie konstantes Gewicht zeigen. Die vor allem beim Abdampfen des Lösungsmittels auftretenden Verluste an Kohlenwasserstoffen sind abhängig von deren Siedepunkt. Zahlreiche Versuche mit Testmischungen, die u. a. seines niedrigen Siedepunktes wegen auch Hexadecan enthalten haben, zeigen, daß die Verluste normalerweise 1,5% (bezogen auf Gehalt an Kohlenwasserstoffen) bzw. 0,3% (bezogen auf das gesamte Öl) betragen. Die Versuche mit Zusatz von

Hexadecan haben Fehler von 4,2% bzw. 0,8%. Die Ergebnisse zweier Parallelversuche unterscheiden sich im Mittel um etwa 0,5%. Ein Vergleich der Ergebnisse, die nach der chromatographischen Methode und durch Messung des optischen Drehvermögens gewonnen worden sind, zeigte eine befriedigende Übereinstimmung der Meßwerte.

¹ Dokl. bolgar. Akad. Nauk 8, Nr. 4, 29—32 (1955). Univ. Sofia (Bulgarien).
D. JENTZSCH

Über Bestimmungsmethoden für das Anticholinergicum Tral (quartäre Ammoniumbase) berichten P. F. HELGREN, J. G. THEIVAGT und D. J. CAMPBELL¹. *Nichtwäßrige Titration.* Man wägt und pulvert 20 Tabletten, bringt die etwa 250 mg Tral entsprechende Menge gepulverter Substanz in 50 ml Eisessig und titriert potentiometrisch unter Verwendung einer Silber-Glaselektrode mit 0,1n Perchlorsäure. Das Äquivalent von Tral beträgt 428,6. — *Photometrische Bestimmung in Anwesenheit von Salzen organischer Säuren.* Man schüttelt in einem 100 ml-Meßkolben das Pulver von etwa 100 mg Tral entsprechenden Tabletten mit 50 ml Wasser kräftig durch und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Nach dem Absetzen verdünnt man 5 ml der klaren Lösung mit Wasser auf 100 ml, überführt hiervon 5 ml in einen 125 ml-Schütteltrichter, fügt 1 ml einer Lösung von 150 mg Bromthymolblau (Säureform) und 150 mg Natriumcarbonat in 100 ml Wasser zu, versetzt mit 15 ml Pufferlösung von pH 8,5 und mit 25 ml Chloroform und schüttelt 10 min lang mechanisch. Dann filtriert man die Chloroformphase durch 0,1 g Glaswolle, bringt genau 10 ml des Filtrates in ein Glas mit 2 ml 0,005n methanolischer Natronlauge und bestimmt die Absorption dieser Mischung bei 620 m μ im Beckman DU-Spektrophotometer gegen Chloroform als Bezugssubstanz. Durch Vergleich mit der Extinktion von Tral-Lösungen bekannten Gehaltes läßt sich dieses ermitteln, wobei Mengen von 0,025—0,35 mg lineare Relation ergeben. — *Photometrische Bestimmung in Gegenwart von Carbowax.* Man löst 15 g Kobaltnitrat und 150 g Ammoniumthiocyanid mit Wasser zu 500 ml, fügt zu 20 ml dieses Reagenses 5 ml einer etwa 1,5 mg Tral enthaltenden Lösung, gibt nach Umschütteln und 5 min langem Stehen 5 ml Chloroform zu und schüttelt 1 min lang kräftig durch. Nach dem Absetzen filtriert man die Chloroformschicht durch etwas Glaswolle, ermittelt ihre Lichtabsorption bei 620 m μ und vergleicht die Extinktion mit den durch analoge Aufarbeitung von Tral-Lösungen bekannter Konzentration erhaltenen.

¹ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. 46, 639—643 (1957). K. SÖLLNER

Über die papierchromatographische Trennung der in der Wurzel des Wurfarnes enthaltenen Phloroglucin-Derivate berichtet J. BÜCH¹. — *Isolierung.* Man verreibt den durch erschöpfende Extraktion der gepulverten Farnwurzel mit Äther und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltenen öligen Extrakt nach Zusatz von Natriumsulfit mit soviel Magnesiumoxyd, daß ein trockenes Pulver entsteht, extrahiert dieses mit Wasser und fällt aus dem wäßrigen Auszuge die Phloroglucinderivate durch Ansäuern mit Essigsäure aus. — *Papierchromatographie.* Man tränkt quer zur Faserrichtung geschnittene Streifen von Whatman Nr. 1-Papier mit Äther-Pyridin (95:5) und bringt 9 cm von einem Schmalende entfernt 50—200 μ g des in Chloroform gelösten Substanzgemisches auf den Startpunkt. Die Entwicklung erfolgt mit der mobilen Phase Formamid-Wasser (40:60) in einem Dumas-Apparat bei 19° C innerhalb von 3,5 Std. Nach 30 min langem Trocknen der Chromatogramme betrachtet man diese im UV-Licht und markiert die Substanzflecken. Als Sprühreagentien können verwendet werden: alkoholische Eisen(III)-chloridlösung, kaltgesättigte Ammoniumvanadatlösung und Millon-

Reagens (Ph.Helv.V.). Das Verfahren ergibt folgende R_f -Werte: *Filicinsäure* 0,0, *Albaspidin* 0,05, *Aspidinol* 0,57, *Flavaspidinsäure* 0,79, *Desaspidin* 0,87, *Aspidin* 0,93, *Filixsäure* 0,96.

¹ J. Pharmac. Belgique N.S., **12**, 391—417 (1957). Techn. Hochsch. Zürich (Schweiz). K. SÖLLNER

Zur colorimetrischen Bestimmung von Capsaicin in Salben und ähnlichen Arzneizubereitungen, in denen das Capsaicin auch zusammen mit anderen Wirkstoffen wie z. B. Salicylsäure, Salicylsäureester, Campher, Nicotinsäureester, Salicylsäureamid, ätherischen Ölen usw. enthalten sein kann, haben K. E. SCHULTE und M. KRÜGER¹ das von Ihnen zur Capsaicinbestimmung in Drogen und Tinkturen angegebene Verfahren² entsprechend umgearbeitet. — *Ausführung*. Zur Isolierung des Capsaicins aus *Salben, die keine anderen Arzneistoffe enthalten*, wird die Probe mit der gleichen bis doppelten Menge von weißem Bienenwachs versetzt. Anschließend löst man das Gemisch unter Erwärmen in der drei- bis vierfachen Menge 70%igem Äthylalkohol (Wasserbad), kühlt ab auf 0°C, wartet 15 min, um eine weitgehende Abtrennung zu erreichen (durch den Zusatz des bei 0°C unlöslichen Bienenwachses läßt sich die Löslichkeit der Salbengrundlagen so weit erniedrigen, daß sie fast vollständig abgeschieden werden), behandelt die abgeschiedene Wachsschicht in der gleichen Weise noch 4 mal mit 70%igem Alkohol, füllt einen aliquoten Teil der vereinigten Alkoholextrakte im Meßkolben zur Marke auf (sollte hierbei eine schwache Trübung auftreten, wird 1 ml Äthyläther hinzugefügt) und setzt die Analyse zur Durchführung der Farbreaktion nach dem früher angegebenen Verfahren² fort. — *Von Salben, die neben Capsaicin noch andere Wirkstoffe enthalten*, werden 5 g in 50 ml Äthyläther gelöst und 5 mal mit je 12,5 ml etwa 1%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Auszüge werden 2 mal mit je 20 ml Äthyläther extrahiert, anschließend mit Weinsäure angesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis etwa 200 ml Destillat übergegangen sind. Man extrahiert den Rückstand 5 mal mit je 12,5 ml Äthyläther und schüttelt die vereinigten Ätherextrakte dann 5 mal mit je 12,5 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung aus. Der Äther wird abdestilliert und der Rückstand in etwa 20 ml 96%igem Äthanol unter Erwärmen (70°C) gelöst. Man kühlt ab, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben, wäscht das Filter noch mehrmals mit Alkohol und füllt zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung dienen zur Durchführung der Farbreaktion. — *In Modellsalben* wie auch in Arzneizubereitungen, in die nicht reines Capsaicin selbst, sondern Drogenextrakte eingearbeitet worden waren, konnte das Capsaicin mit einem Fehler von $\pm 5\%$ bestimmt werden.

¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **290**, H. 12. Mitt. dtsh. pharmaz. Ges. u. pharmaz. Ges. in der DDR **27**, 202—205 (1957). Freie Univ. Berlin. —

² SCHULTE, K. E., u. M. KRÜGER: diese Z. **147**, 266 (1955). K. MACHNER

Zur Identifizierung von Sulfonamiden benutzt A. GOUDSWAARD¹ eine gesättigte, alkoholische Kupferacetatlösung, eine gleiche mit 2 ml 10%igem Ammoniak versetzt, eine 0,1%ige wäßrige Kupferacetatlösung und eine ebensolche mit 2 ml 10%igem NH_3 versetzt. Für 15 Sulfonamide sind die Färbungen, Trübungen oder Niederschläge in einer Tabelle angegeben.

¹ Pharmac. Weekbl. **92**, 913—914 (1957) [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmac.-therapeut. Inst., Leiden (Holland). B. ROSSMANN

Über die papierchromatographische (p-chr) Untersuchung galenischer Zubereitungen aus Rhizoma Tormentillae berichten G. SCHENK, K.-H. FRÖMMING und L. FROHECKE¹. — *Methodik*. Man führt die p-chr-Entwicklung nach der

Rundfiltrertechnik von RUTTER auf Schl. & Sch.-Papierscheiben 2043b Mgl von 30 cm Durchmesser mit der organischen Phase des Systems Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) durch, der man im Verhältnis 3:5 verflüssigtes Phenol in kleinen Anteilen zusetzt. Von den Tinkturen oder Aufgüssen der Droge bringt man 20–30 µl auf den Startpunkt und trocknet nach einer Laufzeit von 5½–6 Std das P-chr 1 Std bei 110°C. Zum Sichtbarmachen der Banden besprüht man nach Bedecken der P-chr mit einer Schablone, die jeweils ¼ des Rundfilters freiläßt, sektorenweise mit a) einer Mischung gleicher Volumen 0,1 n Silbernitratlösung und 10% igem Ammoniak; b) einer Lösung von 0,5 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 8,5 g konz. Schwefelsäure, mit 8,5 g Wasser verdünnt; c) einer Lösung von 0,05 g Vanillin in 0,5 g 96% igem Äthanol, der 9,5 g Wasser und 3,0 g konz. Salzsäure zugesetzt werden; d) einer Lösung von 0,1 g Eisen(II)-sulfat und 0,5 g Rochellesalz in 100 ml Wasser; e) desgl., mit Phosphatpuffer von pH 8 nachgesprüht; f) einer Lösung von je 0,25 g Sulfanilsäure und Kaliumnitrit in 100 ml 1 n Salzsäure; g) einer Lösung von je 100 g Natriumcarbonat und Natriumcitrat und 62,5 g Kaliumrhodanid in 350 g Wasser, der langsam unter Umrühren eine Lösung von 9 g Kupfersulfat in 50 ml Wasser zugesetzt wird. Nach der Filtration fügt man 2,5 ml einer 5% igen Kaliumcyanoferrat(II)-Lösung zu und ergänzt mit Wasser auf 500 ml. Unmittelbar nach dem Besprühen behandelt man das P-chr mit 20% iger Natriumcarbonatlösung. h) 20 ml frisch bereiteter, mit 1 Tr. 0,1 n Salzsäure versetzter 1% iger Kaliumcyanidlösung; i) einer 0,04% igen alkoholischen Lösung von Bromkresolgrün; k) einer 0,04% igen alkoholischen Lösung von Bromkresolpurpur. — Je nach Alter der Drogenzubereitungen lassen sich bis zu 10 Komponenten abtrennen, denen die R_F-Werte (Catechingerbstoff) 0,14 (Ellagsäure) 0,21 (nicht identifiziert) 0,30 (Catechinsubstanz) 0,34 (Gallussäure), 0,40 (Fructose), 0,46 (D-Catechin), 0,56, 0,65 und 0,77 (nicht identifiziert) zukommen.

¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **290**, 453–457 (1957). Freie Univ. Berlin. K. SÖLLNER

Die Cantharidinbestimmung des homöopathischen Arzneibuches (HAB) ist aus dem DAB 6 übernommen worden, mit dem Unterschied, daß die Tinctura Cantharidum mit Alkohol und nicht mehr mit Aceton hergestellt werden soll. Dabei kann jedoch nicht der vorgeschriebene Gehalt von 0,07% Cantharidin erreicht werden, da das Cantharidin in Alkohol schwerer löslich ist als in Aceton. Da auch die Bestimmungsvorschrift nicht glatt durchzuführen ist, entwickelt E. VEVERA¹ eine papierchromatographische, absteigende Methode, bei der aus 0,1 ml Urtinktur durch Entwickeln mit Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) und Besprühen mit 0,1 n KMnO₄-Lösung nach dem Trocknen braune Flecke mit einem R_F-Wert von 0,95 gewonnen worden sind. Durch Planimetrieren dieser Flecke und Vergleich mit aus reinem Cantharidin hergestellten Flecken wird der Gehalt zu 22 mg reinem Cantharidin in 100 ml Urtinktur ermittelt. Er ist also wesentlich niedriger als der im HAB offenbar zu Unrecht vorgeschriebene Gehalt. 4,4 µg Cantharidin lassen sich noch nachweisen. Andere überprüfte Verfahren erwiesen sich als nicht brauchbar.

¹ Mitt. dtsh. pharmaz. Ges. u. pharmaz. Ges. in der DDR (Arch. Pharmaz. **291**, H. 1) **28**, 4–7 (1958). Univ. Tübingen. B. ROSSMANN

Zur quantitativen Bestimmung von Steroidpräparaten durch Infrarot-Spektrophotometrie prüften A. ITÖ und O. AMAKASU¹ Oestradiolbenzoat, Progesteron, Methyltestosteron und Äthisteron (in Lösung) sowie Äthinylöstradiol (in Kaliumbromid). Die Ausmessung der Spektren erfolgte bei den Messungen in Lösung an den beiden Banden der funktionellen Gruppen in 3- und 17- (oder 20-) Stellung.

Beim Äthinyloestradiol in KBr wurden die Absorptionen bei 1504 und 818 cm^{-1} ausgemessen. Die Extinktionen ergaben bei den Messungen in Schwefelkohlenstoff und Chloroform lineare Abhängigkeit von der Konzentration (0,5–2,0 mg/ml). Bei Äthinyloestradiol in KBr war keine lineare Abhängigkeit zu beobachten. Diese wurde aber erreicht, wenn man an Stelle der Extinktion ($\log I_B/I$) den Ausdruck $1 - I/I_B$ gegen die Konzentration (0,5–1,5 mg/300 mg KBr) auftrug. — Verff. arbeiteten mit einem Perkin-Elmer-Modell 21.

¹ J. pharmac. Soc. Japan **77**, 1083–1086 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Takamine Res. Lab., Sankyo Co., Ltd., Tokyo (Japan).

H. PELZER

Die Identifizierung und Bestimmung von Äthinyloestradiol (I) in pharmazeutischen Präparaten führen C. HEUSGHEM und J. M. JEHOTTE¹ *spektrophotometrisch* nach folgendem Verfahren durch: Man suspendiert etwa 50 μg I entsprechendes feingepulvertes Analysenmaterial in 25 ml Wasser und schüttelt die Suspension 3mal mit je 20 ml Äther aus. Sind noch andere Steroide vorhanden, so dampft man die Ätherauszüge auf 5–10 ml ein, fügt 25 ml Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff zu und schüttelt diese Lösung 3mal mit je 10 ml 1 n Natronlauge aus, die das sauer reagierende I aufnimmt. Nach Neutralisieren der vereinigten alkalischen Auszüge auf pH 7 schüttelt man sie 3mal mit je 25 ml Äther aus. Man trocknet die 3mal mit je 2–3 ml Wasser ausgewaschenen vereinigten Ätherausschüttelungen mit wasserfreiem Natriumsulfat, verdampft den Äther und nimmt den Rückstand in einer gemessenen Menge Äthanol auf. Nun bringt man von dieser Lösung Portionen, die etwa 5, 10 und 20 μg I entsprechen, in Gläser und entfernt den Alkohol durch Abdampfen im Vakuum. Ebenso verfährt man mit einigen Proben einer I-Standardlösung der gleichen Größenordnung. Die weiteren Arbeiten müssen im Rotlicht durchgeführt werden. Jede Probe versetzt man mit 5 ml Äthanol-Schwefelsäurereagens (man mischt 20 ml 95%iges Äthanol unter Kühlung mit Eiswasser mit 80 ml konz. Schwefelsäure), das I unter Bildung einer Rosafärbung und grüner Fluoreszenz löst. Nach Erreichen des Farbmaximums ermittelt man die Lichtabsorption der Lösungen bei 535 $\text{m}\mu$ und berechnet den I-Gehalt des Analysenmaterials nach der Formel: $I = \text{Standardkonzentration} \times (\text{optische Dichte der Analysenprobe} / \text{optische Dichte des Standards}) \times \text{Verdünnung}$. — Die Entwicklung der Rosafärbung mit grüner Fluoreszenz ist charakteristisch für I und dient zu seiner Identifizierung.

¹ J. Pharmac. Belgique, N.S., **12**, 418–422 (1957). Univ. Lüttich (Belgien).

K. SÖLLNER

Über die papierchromatographische Untersuchung der Auszüge von *Convallaria majalis* L. berichtet R. A. F. LAUFKE¹. Die Methode gestattet auch die Prüfung galenischer Zubereitungen von *Convallaria majalis*. — *Herstellung und Reinigung von Auszügen aus *Convallaria majalis**. 20 g Droge werden mit 200 ml dest. Wasser 48 Std mazeriert. Danach saugt man ab und versetzt 140 ml des Filtrats mit 14 ml Bleiessig DAB. 6. Vom gebildeten Niederschlag saugt man wiederum ab und fügt zur Abscheidung der Bleiverbindung zu 132 ml des Filtrats 12 ml einer 10%igen Dinatriumhydrogenphosphatlösung hinzu. Man filtriert abermals und engt 120 ml des Filtrats auf ein Volumen von etwa 30 ml ein. Die eingeeengte Lösung schüttelt man zweimal mit je 50 ml Äthyläther und anschließend viermal mit je 30 ml azeotropem Chloroform-Äthylalkoholgemisch aus. Die vereinigten Chloroform-Äthylalkohol-Ausschüttelungen werden über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach der Filtration im Vakuum eingedunstet. Den Rückstand löst man

in 2 ml Methanol und verwendet diese Lösung zur Chromatographie. — *Papierchromatographische Untersuchung.* Die Rundfilter-Papierchromatographie ergibt eine hohe Trennschärfe, während bei der absteigenden Methode die großen Laufstrecken eine eindeutige Auftrennung der einzelnen Komponenten ermöglichen. Zum Entwickeln der *Cardenolide* auf dem Papier werden die Reagentien nach D. L. KEDDE^{2,3} bzw. W. D. RAYMOND⁴ empfohlen, die eine Rot- bzw. Blaufärbung ergeben. Zur besseren Differenzierung der einzelnen Komponenten kann auch die Reaktion mit Antimontrichlorid angewendet werden. Man chromatographiert mit dem Lösungsmittelgemisch Chloroform-Isoamylalkohol-Wasser (1:1:1), dessen organische Phase als stationäre Phase auf das Papier aufgesprüht wird. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgt mit der wäßrigen Phase. Nach dieser Methode ist es dem Verf. gelungen, 8 Komponenten nachzuweisen. Der Gesamtgehalt an Glykosiden dürfte in einer guten Droge mindestens 0,2% betragen. — Die Prüfungen von im Handel befindlichen *Tinkturen* zeigen Abweichungen im Cardenolidgehalt bis zu mehr als 100%, die auf den unterschiedlichen Glykosid- und Wassergehalt, sowie eine ungenügende Zerkleinerung des verwendeten Pflanzenmaterials zurückzuführen sein werden. Dagegen erfährt die Tinktur selbst während längerer Lagerzeit weder qualitativ noch quantitativ eine Veränderung. Das gilt auch für Infuse aus *Herba Convallariae*, die während dreiwöchiger Lagerung bei Zimmertemperatur im diffusen Tageslicht trotz Schimmelbildung keine Veränderung im Cardenolidkomplex zeigten. Auch die Trocknung von *Herba Convallariae* führt zu keinem Abbau des Cardenolidkomplexes.

¹ Pharmazie 12, 745—747, 747—748 (1957). Univ. Jena. — ² Diss. Leiden 1946. — ³ BUSH, I. E., u. D. A. H. TAYLOR: Biochemic. J. 52, 643 (1952). —

⁴ Analyst 63, 478 (1938).

B. SCHÜHLEIN

Die Untersuchungstechnik von Pflanzenschleimen beschreiben B. C. JOSHI und J. D. TEWARI¹. *Extraktion.* Man durchtränkt 500 g des gepulverten Untersuchungsmaterials mit Petroläther, erwärmt es am Rückflußkühler und extrahiert das fette Öl. Gegebenenfalls vorhandenes ätherisches Öl entfernt man anschließend durch Wasserdampfdestillation. Nach weiterer Zugabe von Wasser und 50 ml Eisessig rührt man mit einem mechanischen Rührwerk den Ansatz kräftig 24 bis 26 Std lang, koliert dann die Masse durch Musselin und versetzt das Kolat mit Äthanol. Die entstandene Fällung filtriert man ab, wäscht sie nacheinander mit Äthanol, Petroläther und Äther, löst den Schleim wieder in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure, fällt die Lösung durch Eingießen in absoluten Alkohol, trennt den Schleim ab und kocht ihn mit Benzol aus. Zuletzt wäscht man ihn mit Äther und trocknet ihn im Vakuum. — *Analyse.* Durch Titration mit 0,1 n Kalilauge gegen Phenolphthalein als Indicator erhält man das Äquivalentgewicht des Schleimes, durch vollkommene Verbrennung seinen Aschengehalt. Zur Hydrolyse des Schleimes erhitzt man 40 g nach Zusatz von 100 ml Wasser und 3 g Oxalsäure etwa 24—26 Std auf dem Wasserbad, filtriert, fällt im Filtrat die Oxalsäure mittels eines Überschusses an Bariumcarbonat und engt das Filtrat nach Abtrennung des Oxalatniederschlages im Vakuum zur Sirupdicke ein. Durch Ausschütteln des Rückstandes mit Methanol bringt man die entstandenen Zucker in Lösung, während die Bariumsalze gegebenenfalls gebildeter Säuren ungelöst bleiben. Nach dem Abdampfen des Methanols identifiziert man die Zucker papierchromatographisch, durch Bildung ihrer Osazone oder nach anderen bekannten Verfahren. Auf analoge Weise führt man die Hydrolyse einer weiteren Probe mit 60 ml 2 n Schwefelsäure durch und ermittelt auch die hierbei gebildeten Zucker und Säuren. Den bei beiden Hydrolyseverfahren verbliebenen unlöslichen Rest, der zumeist

aus Cellulose besteht, erhitzt man nach seiner Wägung auf dem Wasserbad mit konz. Schwefelsäure und arbeitet das hierbei entstandene Hydrolysat sinngemäß auf die gebildeten Zucker (bei Cellulose entsteht nur Glucose) auf.

¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **290**, H. 6, 257—260 (1957). Univ. Allahabad (Indien). K. SÖLNER

Zur Bestimmung von Phenoxyessigsäure(I) neben Phenoxyethylpenicillin(II)
schlagen D. DOSKOČILOVÁ, H. PAŘÍZKOVÁ und J. DOSKOČIL¹ eine spektralphotometrische Bestimmung vor. Da II stört, wird es mit NaOH zu Penicilloinsäure gespalten. Bei Extraktion mit Chloroform bleibt das Spaltprodukt von II als zweibasische Säure vorwiegend in der wäßrigen Phase zurück, während I zur Hauptsache in die Chloroformschicht geht. Bei dreimaligem Ausschütteln werden 94,2% von I extrahiert, so daß bei der nachfolgenden Bestimmung von I ein Korrekturfaktor (1,06) anzuwenden ist. Die Lösung von I in Chloroform kann sodann spektralphotometrisch oder bromometrisch nach dem Dead stop-Verfahren bestimmt werden. Der photometrischen Bestimmung wird die Differenz der Extinktionswerte bei 273 und 269 m μ zugrunde gelegt, wo I Absorptionsmaxima aufweist. Die Methode spricht noch auf 3 μ g/ml an. Bei der Bestimmung von Handelspräparaten, bei denen viel II neben wenig I vorliegt, muß das erhaltene Resultat empirisch an Hand einer Eichkurve, die im Original wiedergegeben ist, korrigiert werden. — *Arbeitsweise. 1. Spektralphotometrische Bestimmung.* Zu 2,5 ml Nährboden- bzw. Kulturflüssigkeit werden 0,5 ml 5 n Natronlauge hinzugefügt und 30 min stehen gelassen. Dann wird mit 2 ml 2 n Salzsäure angesäuert. Man pipettiert je 2 ml davon in 10 ml-Zentrifugengläser und extrahiert dreimal mit je 2 ml Chloroform. Nach jeder Extraktion werden die Schichten durch Zentrifugieren getrennt. Die Chloroformschichten werden in einem anderen Zentrifugenglas gesammelt und dreimal mit je 5 ml 0,2 n NaOH extrahiert. Die gesammelten alkalischen Extrakte werden dann auf 50 oder 100 ml verdünnt, die Differenz der Extinktion bei 269 und 273 m μ bestimmt und die Konzentration von I aus einer Eichkurve abgelesen. Das Ergebnis ist mit 1,06 zu multiplizieren. Die Bestimmung von I in Rohprodukten von II wird in gleicher Weise vorgenommen, doch muß das Ergebnis entsprechend dem Gehalt an II korrigiert werden (empirische Kurve vgl. Original). — *2. Bromometrische Bestimmung.* 100 ml Nährboden- oder Kulturfiltrat werden mit 20 ml 5 n Natronlauge versetzt und nach 30 min mit 30 ml 5 n Salzsäure angesäuert. Die saure Lösung wird dreimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert und die Phasen werden durch Zentrifugieren getrennt. Die vereinigten Chloroformextrakte werden dreimal mit je 50 ml 1 n Natronlauge ausgezogen und die vereinigten alkalischen Extrakte mit je 20 ml konz. Salzsäure angesäuert. Nach Zugabe von 5 ml 5% iger KBr-Lösung wird mit 0,2 n KBrO₃-Lösung titriert. 1 ml 0,2 n Bromatlösung entspricht 15,21 mg von I.

¹ Pharmazie **12**, 608—611 (1957). Forsch.Inst. Antibiotica, Roztoky b. Prag (ČSR). G. KAINZ

Zur colorimetrischen Bestimmung von Imidazolin in Nasentropfen und Tabletten haben S. C. SLACK und W. J. MADER¹ die von H. LAUBIE² angegebene Methode umgearbeitet. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Hydrochloride folgender Verbindungen: 2-Anilinomethyl-2-imidazolin (Otrivin), Antazolin (Antistin), Tolazolin (Priscolin) und Naphazolin (Privin). — *Arbeitsweise.* 1 ml der Probelösung mit einem Imidazolingehalt bis zu 0,5 mg wird in einem 10 ml-Meßkolben mit 0,5 ml 1 m Natronlauge und 0,5 ml 5% iger Natriumnitroprussiatlösung versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 10 min stehen, gibt dann 1 ml 1 m Natriumhydrogencarbonatlösung zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, mischt

gut durch und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung nach 10 min bei 565 m μ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Im Konzentrationsbereich von 0—0,5 mg Imidazolin/ml Lösung folgen die Eichkurven dem Beerschen Gesetz. Der Fehler der Methode ist mit $\pm 2\%$ angegeben.

¹ J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **46**, 742—744 (1957). CIBA Pharmac. Products Inc., Summit, N. J. (USA). — ² LAUBIE, H.: Bull. trav. soc. pharm. Bordeaux, **93**, 67 (1955). K. MACHNER

Zur Halbmikrobestimmung von Amidopyrin in zusammengesetzten analgetischen Präparaten eignet sich nach Untersuchungen von L. ŠAFAŘÍK¹ die Titration in Eisessiglösung mit einer Lösung von Perchlorsäure in Eisessig in Anwesenheit von Kristallviolett als Indicator. Die Titration wird in üblicher Art durchgeführt. 1 ml 0,05 n HClO₄-Lösung entspricht 0,011565 g Amidopyrin. Die Anwesenheit von Barbitol, Bromisoval, Allobarbitol, Phenantoin, Ephedrinhydrochlorid, Phenacetin, Phenobarbital, Acetylsalicylsäure, Allylisopropyl- und Butyläthylbarbitursäure, p-Sulfamidobenzoësäure, 5-Methyl-5-phenylbarbitursäure, Salicylamid, Theophyllin, Thiamin und 2-Thio-5-oxo-4,4-diphenylimidazolin stört die Bestimmung nicht.

¹ Českoslov. Farmacie **6**, 514—517 (1957) [Tschechisch]. (Mit dtsh. engl. und russ. Zus.fass.) Staatsanstalt für Arzneimittelkontrolle Prag. Z. STEJSKAL

Pyridoxin in pharmazeutischen Präparaten bestimmen O. HRDÝ und L. URBANOVÁ¹ photometrisch auf Grund der Reaktion mit Diäthyl-p-phenylendiamin in Anwesenheit von oxydierenden Stoffen. Der entstehende blaue Indophenolfarbstoff hat in Benzollösung ein Absorptionsmaximum bei 605 m μ . Andere Vitamine des B-Komplexes, ferner Biotin, Methionin, Cholin und Betain stören nicht. In Anwesenheit von Ascorbinsäure muß man auf je 2,5 mg der Ascorbinsäure um 2 ml Puffer und um 1 ml Cyanoferrat(III)-Lösung mehr zusetzen. Die störende Salicylsäure muß vorher aus angesäuerter Lösung ausgeschüttelt werden. In Anwesenheit von Phenol ist es nötig, von der abgelesenen Extinktion die Restextinktion nach dem Durchschütteln der Benzollösung mit 5% Borsäurelösung zu subtrahieren. Die Borsäure beseitigt die Pyridoxinfärbung und läßt die Phenolfärbung ungeändert. — *Ausführung.* Zur Pyridoxinlösung, die etwa 10—200 μ g des Wirkstoffs enthält, werden 2 ml 0,1 m Phosphatpufferlösung pH 7, ferner 1 ml 1% ige, frisch hergestellte Lösung von Diäthyl-p-phenylendiamin und 10 ml Benzol zugesetzt. Nach der Zugabe von 1 ml 1% iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-Lösung wird das Gemisch etwa 30 sec durchgeschüttelt, die Benzolschicht getrennt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und dann bei 605 m μ photometriert. Das Abdampfen des Benzols ist zu vermeiden.

¹ Českoslov. Farmacie **6**, 510—514 (1957) [Tschechisch]. (Mit russ., dtsh. und engl. Zus.fass.) Staatsanstalt f. Arzneimittelkontrolle Prag. Z. STEJSKAL

Für die spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen von Demerol (Meperidin, De) empfehlen M. J. PRO und R. A. NELSON¹ folgende *Arbeitsweise*. Man bringt 50—100 mg der Analysenprobe oder 1 Tablette mit De in 5 ml Wasser, löst bzw. extrahiert durch einige Minuten langes Erwärmen auf dem Dampfbad, überführt den Ansatz mit Hilfe von 5 ml Wasser in ein Zentrifugenglas von 15 ml Inhalt und zentrifugiert 10 min lang. Nach Überführung der blanken Lösung in einen Destillierapparat spült man das Lösegefäß nochmals mit 5 ml Wasser in die Zentrifugenröhre aus, rührt den Rückstand damit auf, zentrifugiert

nochmals, bringt auch diese Lösung in den Destillierapparat und wiederholt das Auswaschen nochmals. Nach Zusatz von 20 ml Pufferlösung von pH 8 (46,8 ml 0,1 n Natronlauge + 50,0 ml 0,1 m KH_2PO_4 -Lösung in 100,0 ml) und einiger Siliciumcarbidkörnern destilliert man etwa 250 ml (soll heißen 25 ml? d. Ref.), in eine 250 ml-Meßflasche, die 12,5 ml 2 n Salzsäure enthält, verdünnt bis zur Marke und bestimmt die Lichtabsorption dieser Lösung bei 257 m μ gegen 0,1 n Salzsäure. Für den *qualitativen Nachweis* von De dampft man das salzsaure, verdünnte Destillat im Vakuum zur Trockne ein, löst den Rückstand in 5 ml Wasser, bringt diese Lösung in einen Schütteltrichter mit 5 ml 1 n Natronlauge und schüttelt 4 mal mit je 20 ml Äther aus. Nach dem Abdampfen des Äthers nimmt man den Rückstand in 10 ml CCl_4 auf und ermittelt die IR-Absorptionskurve dieser Lösung (UV- und IR-Absorptionskurven im Original).

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists 40, 1103—1108 (1957). Alcohol Tobacco Tax Div. Lab., Washington, D.C. (USA).
K. SÖLLNER

Zur Bestimmung von Piperazinsalzen empfiehlt H. BANDEL¹ folgende *Arbeitsweise*. Eine etwa 100 mg Piperazinhexahydrat entsprechende Substanzmenge wird mit 50 ml Wasser in ein 250 ml-Becherglas gebracht und durch Zusatz von 0,25 g Citronensäure gelöst. Dann gibt man durch ein zur Capillare ausgezogenes Glasrohr 50 ml gesättigte Reineckesalzlösung vorsichtig durch Entlangfließenlassen an der Becherglaswand zu, so daß Unterschichtung entsteht. Durch vorsichtiges Rotieren wird gemischt und 1 Std stehen gelassen. Nur so entsteht grobkristalliner, leicht filtrierbarer Niederschlag. Dann wird durch eine gewogene Glasfilternutsche filtriert und 3 mal Becherglas und Niederschlag mit 10 ml Waschflüssigkeit (2 ml gesättigte Reineckesalzlösung auf 1 Liter Wasser) ausgewaschen. Es muß darauf geachtet werden, daß der Niederschlag beim Filtrieren und Auswaschen nicht völlig trocken wird. Man trocknet 2 Std bei 100° C und wägt nach dem Erkalten. Der Fehler beträgt 0,2—0,3%.

¹ Dtsch. Apotheker-Ztg. 1958, 61—62.

B. ROSSMANN

Das als Wurmmittel gebrauchte Piperazin läßt sich in *Futtermitteln für Geflügel* nach M. L. LENG¹ wie folgt bestimmen: 50 g (bei Konzentraten 25 g) werden im 250 ml-Becherglas mit 125 ml alkoholischer 0,1 n Natronlauge verrührt. Nach 30 min wird durch einen Büchner-Trichter filtriert. Das Becherglas wird mit 60 ml der gleichen Lauge ausgewaschen und die gesamte Anschwemmung auf das Filter gegeben. Nach Absaugen wird noch 3 mal mit je 60 ml Lauge und 2 mal mit je 60 ml 80%igem Alkohol ausgewaschen. Dann wird in neue Vorlage noch 4 mal mit je 60 ml 80%igem Alkohol ausgewaschen. (Bei *Hundefutter* behandelt man 50 g Probe mit 125 ml 0,1 n Natronlauge in absolutem Alkohol.) Zum ersten Filtrat werden 3 ml konz. Salzsäure und zum zweiten 10 Tr. Salzsäure gegeben. Beide Filtrate müssen schwach sauer sein. Zum Ionenaustausch werden 75 ml Dowex 50 X 8 (über Nacht in 5 n Salzsäure eingeweicht) in die Chromatographiersäule eingefüllt und mit dest. Wasser so lange ausgewaschen, bis kein Chloridnachweis mehr möglich ist. Nach genauer Einstellung der Harzhöhe wird 5 n Salzsäure so lange zugegeben, bis die Gesamtkonzentration 5 n Salzsäure entspricht. Nach Stehen über Nacht wird wieder bis zur Chloridfreiheit ausgewaschen. Dann gibt man nacheinander das erste und zweite Filtrat auf die Säule, anschließend 250 ml 80%igen Alkohol und 250 ml H_2O . Der Durchfluß wird auf 75 ml/min eingestellt; die Oberfläche des Ionenaustauschers muß immer bedeckt bleiben. Anschließend wird die Säule mit 600 ml 1 n Natronlauge (A) und dann mit 400 ml 1 n Natronlauge + 100 ml H_2O (B) mit gleicher Geschwindigkeit ausgewaschen. Zu dem Filtrat A gibt man 40 ml konz. Salzsäure und zu B 35 ml. Nach Zugabe einiger Tropfen Phenolphthalein

werden beide Filtrate mit Salzsäure eben farblos gemacht, aufgeköcht und mit 5 n Natronlauge auf schwach Rosa eingestellt. Sofort gibt man zu A 50 ml heiße 10% ige alkoholische Pikrinsäurelösung und zu B 25 ml zu. Dann läßt man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Entsteht in B kein Niederschlag, so wird der Inhalt verworfen. Andernfalls filtriert man den gesamten Niederschlag in einen Gooch-Tiegel, wozu etwa 100 ml H_2O erforderlich sind. Nach Auswaschen mit 25 ml absolutem Alkohol und 50 ml Äther wird der Niederschlag von Piperazindipikrat 1—2 Std im Vakuumexsiccator getrocknet und dann gewogen. Nach der beschriebenen Methode werden mindestens 83% des zugesetzten Piperazins wiedergefunden.

¹ J. Assoc. off. agric. Chemists **40**, 1059—1068 (1957). Dow Chemical Co, Midland, Mich. (USA).
B. ROSSMANN

Die nichtwäßrige Titration 1,4-disubstituierter Piperazine haben L. L. CIACCIO, S. R. MISSAN, W. H. McMULLEN und T. C. GRENFELL¹ ausgearbeitet. — *Ausführung.* Man löst etwa 0,7 mÄqu. des Piperazinderivates (PD) in je 25 ml Eisessig, der durch Zusatz von 20% Acetanhydrid völlig wasserfrei gemacht wird oder in Acetonitril oder in Nitromethan, erforderlichenfalls in Mischungen dieser Lösungsmittel und titriert unter Anwendung einer Glaselektrode Beckman Nr. 4990-83 und eines Beckman-pH-Meter Modell H-2 mit 0,1 n Perchlorsäure in Eisessig. Liegen die Derivate in Form ihrer Hydrochloride vor, so schüttelt man zuvor deren Lösungen in Chloroform mit wäßrigem Alkali aus und verdampft das Chloroform nach dem Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat. Mit dem Lösungsmittel führt man eine Blindtitration durch. Das Original enthält Titrationskurven für *Meclizin* (p-Chlorbenzhydryl-m-methylbenzyl-Piperazin), *1,4-Diphenyl-Piperazin* und andere PD in verschiedenen Lösungsmitteln.

¹ Analyt. Chemistry **29**, 1670—1673 (1957). Chas. Pfizer & Co., Inc., Brooklyn, N.Y. (USA).
K. SÖLLNER

Alkaloide. F. MACHOVIČOVÁ, V. PARRÁK, O. LIŠKOVÁ und J. RUŽIČKOVÁ¹ bestimmen *Reserpin*, *Ajmalin* und *Serpentin* im Gemisch nach papierchromatographischer Trennung colorimetrisch. Das Papier Whatman Nr. 1 wird mit Formamid und Methanol (1:1) imprägniert. Als mobile Phase haben sich Chloroform und Chloroform-Benzol (1:1 und 4:1) bewährt. Die Sichtbarmachung erfolgt entweder mit Dragendorffschem Reagens oder durch Beobachtung der Fluoreszenz im UV-Licht. Reserpin fluoresciert grün, Ajmalin und Serpentin fluorescieren blau. Die Flecken werden mit Chloroform (Serpentin mit Methanol) eluiert und die Eluate mit Methylorange in 0,5 Mol Borsäure durchgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird isoliert, die wäßrige Phase nochmals mit Chloroform durchgeschüttelt und die vereinigten Chloroformphasen werden mit 5 ml 1 n Salzsäure extrahiert. Die gefärbte Schicht wird filtriert und unter Anwendung eines grünen Filters gemessen. Bei Alkaloidkonzentrationen von 50—100 μg wird das Lambert-Beersche Gesetz befolgt.

¹ Českoslov. Farmac. **6**, 584—586 (1957) [Slowakisch]. (Mit russ., engl. u. deutsch. Zus.fass.) Staatsanst. Arzneimittelkontrolle, Bratislava (ČSR). Z. STEJSKAL

Die Bestimmung von Scopolamin neben viel Morphin und Äthylmorphin gelingt nach Untersuchungen von O. MARKOVIČ und L. REXOVÁ¹ papierchromatographisch, wenn man als Lösungsmittel die obere Phase des Gemisches n-Butanol-Wasser (1:1) verwendet. Bei einmaliger Entwicklung des Chromatogramms ist die Trennung allerdings noch unvollständig. Wiederholt man das Verfahren aber dreimal, so wird praktisch völlige Trennung selbst bei einem Konzentrationsverhältnis Morphin: Scopolamin: Äthylmorphin = 80:1:120 erreicht, wie es z. B. in dem Arzneimittelpreparat *Modiscop* vorliegt. Zur Sichtbarmachung der Flecken dient

das Reagens von DRAGENDORFF in der Modifikation von R. MUNIER und M. MACHEBOEUF². Man beobachtet 4 Tüpfel, von denen einer einer noch unbekannten Beimengung des Äthylmorphins zugehört. Durch visuellen Vergleich der Größe und Intensität der Flecken mit solchen, die aus bekannten Scopolaminmengen erhalten worden sind, kann man 20–60 µg Scopolamin auf etwa $\pm 15\%$ genau bestimmen. Eine größere Genauigkeit erreicht man durch Photographie der Tüpfel, Ausmessung der Negative mit Hilfe des Densitometers und graphische Darstellung der Ergebnisse. Bei Mengen zwischen 5 und 40 µg besteht lineare Abhängigkeit zwischen der Größe der Flächen unter den Kurven und der Menge Scopolamin.

¹ Chem. Zvesti **11**, 192–197 (1957) [Slowakisch]. (Mit dtsh. Zus.fass.) Chem. Inst. Akad. Wiss. Bratislava (ČSR).

² Bull. Soc. chim. biol. **31**, 1141 (1949); vgl. diese Z. **132**, 430 (1951).

H. FREYTAG

Für die Bestimmung der Gesamtalkaloide in *Tinctura Chinae* geben K. PFANDL und J. KLOTZ¹ ein säulenchromatographisches Verfahren an, das quantitativ arbeitet und dem klassischen Ausschüttelverfahren, von dem festgestellt worden ist, daß es als Konventionsmethode um 20% zu hohe Werte liefert, überlegen ist. — *Ausführung.* In ein nach unten ausgezogenes und mit einem Wattepfropfen verschlossenes Glasrohr von etwa 500 mm Länge und etwa 15 mm Durchmesser füllt man 10 g basisches Aluminiumoxyd (Fa. Woelm, Eschwege, Aktivitätsstufe I) und verdichtet die Masse durch Beklopfen der Rohrwandung. Auf die Aluminiumoxydsäule gibt man eine auf etwa 10 mg genau gewogene Menge von ungefähr 5 g *Tinctura Chinae*. Das Wägegefäß spült man zweimal mit je 10 ml 86 gew.%igem Äthanol aus und gibt den Waschalkohol ebenfalls auf die Säule, eluiert nach dem Einsickern mit 30 ml 86 gew.%igem Äthanol und dampft schließlich das Eluat zur Trockne ein. Den Trockenrückstand löst man in 10 ml 95 gew.%igem Äthanol und verdünnt die Lösung mit 10 ml frisch ausgekochtem dest. Wasser. Nach Zugabe von 10 Tropfen Methylrotlösung als Indicator titriert man mit 0,1 n Salzsäure bis zur beginnenden Rotfärbung. Nach weiterem Zusatz von 50 ml frisch ausgekochtem dest. Wasser — die Farbe schlägt hierbei wieder nach Gelb um — titriert man bis zur beginnenden Rotfärbung zu Ende. 1 ml 0,1 n Salzsäure entspricht 0,0309 g Gesamtalkaloiden, berechnet auf *Chinin* und *Cinchonin* zu gleichen Teilen, bzw. 0,0324 g Chininbase.

¹ Dtsch. Apotheker-Ztg. **98**, 27–28 (1958). Chem.-pharm. Fabrik Müller, Göppingen.

B. SCHÜHLEIN

Über die Bestimmung der Schaumkraft von Zahnpasten berichtet H. WEHLE¹. Der Autor bespricht die zu seiner Methode² von verschiedenen Seiten veröffentlichten kritischen Bemerkungen. Die Übertragung der Methode auf Zahnpulver ist nur dann sinnvoll, wenn dieses schäumende Zusätze enthält. Die von O. MEYER³ sowie G. MYLIUS⁴ vorgeschlagenen Modifikationen der Methode werden kritisch behandelt.

¹ Pharmazie **12**, 756–757 (1957). — ² WEHLE, H.: Pharmazie **11**, 135 (1956); vgl. diese Z. **153**, 228 (1956). — ³ Pharmazie **11**, 735 (1956); vgl. diese Z. **158**, 74 (1957). — ⁴ Pharmazie **12**, 366 (1956); vgl. diese Z. **160**, 80 (1958). H. ZIMMER

4. Analyse von biologischem Material

Eine spektrophotometrische Methode zur Mikrobestimmung von Alkohol im Blut, für die nur 4–5 Tr. Blut gebraucht werden, haben D. MONNIER, W. F. RÜEDI und M. FASEL¹ entwickelt. Aus der Probe wird der Alkohol abdestilliert und dann

mit Dichromatlösung zu Essigsäure oxydiert. Durch Messung der Lichtabsorption in der Dichromatlösung kann die verbrauchte Menge Dichromat und daraus der Alkoholgehalt ermittelt werden. Die Fehler betragen höchstens 5%, meist nur 1—2%. Aceton stört dabei nicht. — *Ausführung.* In den äußeren Teil von 5 Gefäßen, die durch einen konzentrischen Wulst in 2 Räume geteilt sind, gibt man je 0,5 ml Wasser und 0,5 ml einer gesättigten K_2CO_3 -Lösung, außerdem in das Gefäß 2 0,1 ml einer wäßrigen Lösung mit 10₀₀ Alkohol und in die Gefäße 3, 4 und 5 je 0,1 ml Blutprobe. In den inneren Teil der Gefäße 1, 2 und 3 werden 0,5 ml, in das Gefäß 4 1 ml und in das Gefäß 5 1,5 ml Kaliumdichromatlösung (siehe unten) gebracht. Die verschlossenen Gefäße erwärmt man 2½ Std auf 50°C. Den Überschuß an Dichromat bestimmt man in den Vergleichsgefäßen 1 und 2 und weiterhin in der Probelösung, welche gerade noch gelb gefärbt ist und daher am wenigsten Dichromat enthält. Dazu gibt man die doppelte Menge Wasser in den inneren Teil der Gefäße, mischt, verdünnt 0,5 ml davon im Meßkolben auf 10 ml und mißt die Extinktion in einer 1 cm-Zelle bei 366 m μ gegen Wasser. Als Vergleichsproben dienen die Lösungen 1 und 2. — *Zur Darstellung der Dichromatlösung* werden 0,277 g Kaliumdichromat und 94 ml Salpetersäure (D 1,40) im Meßkolben auf 250 ml verdünnt. Die Lösung muß in dunkler Flasche aufbewahrt werden.

¹ Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) 48, 146—151 (1957). Univ. Genf (Schweiz). G. DENK

Eine Mikromethode zur direkten Bestimmung von Serum-Triglyceriden wird von E. VAN HANDEL, D. B. ZILVERSMIT und K. BOWMAN¹ angegeben. Bei dieser Methode werden die Phosphatide aus dem Gesamtblut oder Plasma quantitativ entfernt. Anschließend wird das veresterte Glycerin bestimmt. — Man bringt 4 g von dem Austauscher Doucil (W. A. Taylor Co., Baltimore), der durch 4stündiges Erhitzen auf 125°C aktiviert worden ist, in ein Glasstopfenglas (28×130 mm), schüttelt mit 2 ml Chloroform, gibt 1 ml Plasma zu, schüttelt wieder und versetzt mit 18 ml Chloroform. Nach mehrmaligem kräftigem Schütteln in den folgenden 10 min filtriert man durch ein fettfreies Filter und bringt vom Filtrat 1—3 ml (je nach vorhandener Triglyceridmenge) in 3 mit Glasstopfen versehene Gläser (15×130 mm). In 3 weitere Gläser gibt man je 1 ml Standard-Maisöllösung (0,5 g Maisöl werden in Chloroform zu 100 ml gelöst. Zum Gebrauch verdünnt man 1:100) und verdampft die Lösungsmittel aller Gläser. In je 2 Gläsern erfolgt dann die Verseifung bei 60—70°C innerhalb von 15 min mit 0,5 ml 0,4% iger alkoholischer Kalilauge (in die 3. Gläser kommen nur 0,5 ml Alkohol). Nach Beendigung der Verseifung durch Zugabe von 0,5 ml 0,2 n H_2SO_4 . Verdampfen des Alkohols auf dem siedenden Wasserbad während 15 min und Abkühlen der Gläser, wird der Glyceringehalt im wesentlichen nach der Methode von M. LAMBERT und A. C. NEISH² colorimetrisch bestimmt. — 0—200 μ g Triglycerid können bestimmt werden. In Zusatzversuchen von ¹³¹J-markiertem Triolein zu Plasma fand man in 3 Versuchen 98—101% des Triglycerid im Filtrat nach der Fällung wieder. Phospholipide gehen nicht in die Chloroformlösung. Man kann die Trennung der Phospholipide von den Triglyceriden (und von Cholesterin und Cholesterinestern) auch mit Hilfe einer Säule von aktivierter Kieselsäure erreichen. Das Eluat mit Chloroform enthält die Triglyceride und das Cholesterin, die Phospholipide können anschließend mit Methanol eluiert und aus dem Phosphorgehalt bestimmt werden. Im Menschen-, Hunde- und Kaninchenplasma werden gefunden: 37—134 mg-%, 26—88 mg-% bzw. 40—162 mg-%.

¹ J. Lab. clin. Med. 50, 152—157 (1957). Univ. Memphis, Tenn. (USA). —

² Canad. J. Res. 28, 83 (1950); vgl. diese Z. 133, 380 (1951). H. KATHEN

Über die Identifizierung von Guanidino- und Carbaminylnaurin im Harn durch Ionenaustauscher berichten E. SCHRAM und R. CROKAERT¹. Für die Trennung von Carbaminylnaurin (I) und Guanidinotaurin (II) geben Verff. 2 Verfahren an. — *Ausführung A.* In der sauren Harnfraktion, das ist der Anteil, der nicht durch Dowex 50 (H⁺-Form) zurückgehalten wird², finden sich neben Taurin auch I und II. Für die Isolierung von I läßt man die saure Fraktion eine 10×0,9 cm Dowex 2 Säule passieren und eluiert mit 0,1 n Salzsäure (Geschwindigkeit nicht angegeben Ref.) in 1 ml-Fractionen. I erscheint dann in den Fractionen 45—65 mit einem Maximum bei 55—56. Zur Abtrennung von II gibt man das saure Filtrat auf eine 40×0,9 cm-Säule aus Dowex 50 (Na⁺-Form) und eluiert mit 0,1 m Citratpufferlösung von pH 2,5 in 1 ml-Fractionen. Dann findet sich II in den Fractionen 30 bis 45. Taurin wird schon mit den Fractionen 20—30 eluiert. — *Ausführung B.* 100 ml Harn gibt man auf eine 20×2 cm-Säule aus Dowex 50 (H⁺-Form) und spült mit 100 ml Wasser nach. Der gesamte Durchlauf wird durch Abdampfen zur Trockne gebracht, in 10 ml Wasser aufgenommen und auf eine 10×0,9 cm-Säule Dowex 2-(OH⁻-Form) gegeben. Man eluiert mit 0,1 n Essigsäure und erhält II. Für die Abtrennung von I verfährt man genau so, nur mit dem Unterschied, daß man die Dowex 2-Säule zur Beseitigung störender Substanzen zuerst mit Ameisensäure (Konzentration nicht angegeben Ref.) eluiert und dann mit 2 n Salzsäure, die I aufnimmt. — Die Bestimmung von I erfolgt nach der Methode von J. B. KORITZ und P. P. COHEN³ mit folgender Modifikation. Zu 1 ml der chromatographischen Fraktion gibt man 5 ml einer unmittelbar vorher unter Eiskühlung hergestellten Mischung aus 3 Volumteilen 66%iger Schwefelsäure, 1 Teil 0,1%iger Diphenylamin-p-sulfosäure und 1 Teil 0,75%iger Diacetylmonoximlösung. Die Proben stellt man 10 min in ein kochendes Wasserbad, kühlt unter der Wasserleitung, setzt 1 ml 0,25%ige Kaliumpersulfatlösung zu, erwärmt wieder 1 min im Wasserbad, kühlt ab, setzt 10 min ins Dunkle und mißt bei 560 m μ . II bestimmt man nach H. ROSENBERG, A. H. ENNOR und J. F. MORRISON⁴, indem man 1 ml Untersuchungsflüssigkeit mit 1 ml 3 n Natronlauge, 2 ml α -Naphtholdiacetylreagens und 3 ml Wasser versetzt und nach 30 min bei 530 m μ mißt. Bei beiden Methoden liegt die Empfindlichkeit bei 0,05—0,10 μ Mol/ml. Für beide Bestimmungen in normalem Menschen- und Rattenharn benutzen Verff. das unter B angegebene Trennverfahren, indem sie das entsprechende Endeluat zur Trockne bringen und in 1—2 ml Wasser aufnehmen. Für etwaige Verluste durch Hydrolyse während des Aufarbeitungsganges ist die Tatsache von Wichtigkeit, daß II einer 20stündigen Erhitzung mit 6 n Salzsäure widersteht, während I zu 60% unter gleichen Bedingungen gespalten wird. Unter den Versuchsbedingungen dürften daher kaum Verluste eintreten. Die Originalarbeit enthält Arbeitsvorschriften für die Synthesen von I und II.

¹ Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **39**, 561—568 (1957). Freie Univ. Brüssel (Belgien). — ² CROKAERT, R., S. MOORE u. E. J. BIGWOOD: Bull. Soc. Chim. biol. (Paris) **33**, 1209 (1951). — ³ J. biol. Chemistry **209**, 145 (1954). — ⁴ Biochemic J. **63**, 153 (1956).
E. MÜLLER, Würzburg

Die papierchromatographische Trennung und Identifizierung von Barbituraten (Bt) in biologischem Material beschreibt L.-G. ALLGÉN¹. — *Isolierung von Bt.* Man schüttelt 10 ml oder mehr Blut einmal 3 min lang mit 50 ml Chloroform aus, verdampft die filtrierte organische Phase auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt den Rückstand in 0,1 ml Äthanol auf. — 50 ml Urin säuert man schwach mit verdünnter Schwefelsäure an, schüttelt mit 100 ml Chloroform aus, dampft 60 ml des Chloroformauszuges zur Trockne ein und löst den Rückstand in 0,2 ml Äthanol. *Mageninhalt* behandelt man ebenso, während man *Tabletten* (gegebenenfalls

aus dem Mageninhalt entnommen) mit 1–2 ml Äthanol oder Chloroform je Tablette extrahiert. — *Papierchromatographie*. Man verwendet 23×57 cm große Streifen Whatman-Papier Nr. 1, die mit den unteren Phasen der unten angeführten Lösungsmittelsysteme getränkt werden und entwickelt in einer Glasapparatur absteigend (nur mit System VII aufsteigend) bei $21 \pm 1^\circ \text{C}$ nach bekanntem Verfahren. Als mobile Phasen verwendet man die organischen Schichten folgender Systeme: I. Isoamylalkohol-konz. Ammoniak-Äthylenglykol (85:15:5 v/v). II. n-Butanol-0,1 n Natronlauge-Äthylenglykol (100:53:3 v/v). III. wie II mit Phosphatpuffer von pH 12 (250 ml 0,067 m Na_2HPO_4 + 250 ml 0,067 m NaOH) anstatt Natronlauge. IV. wie II mit Phosphatpuffer von pH 11,2 (500 ml 0,067 m Na_2HPO_4 -Lösung + 165 ml 0,067 m Natronlauge). V. wie II mit 0,05 m Boratpuffer von pH 10. VI. Toluol-Wasser-Eisessig-Äthylenglykol (100:50:40:5 g/g). VII. n-Butanol-Wasser-Äthylenglykol (100:50:3 v/v). Die Laufzeit beträgt für I und VII 20–24 Std, für II–V 15 Std, für VI 4 Std. Zur Sichtbarmachung besprüht man die luftgetrockneten (VI trocken) man 30 min bei 100°C in Gegenwart von Wasserdampf) Bezugschromatogramme mit 0,02 n Kaliumpermanganatlösung oder mit einer Mischung gleicher Teile 0,1 n Silbernitratlösung und 10% igem Ammoniak. Zur Bestimmung schneidet man die mit Bleistift im UV-Licht markierten Flecke aus, eluiert sie mit je 4 ml 0,05 m Boratpuffer von pH 10 und ermittelt die UV-Absorption der Eluate bei 220 und 350 μ . — Das Original enthält eine Tabelle mit den R_f -Werten zahlreicher Bt für die genannten Entwicklersysteme und einige Photos und Absorptionsdiagramme.

¹ Scand. J. clin. Lab. Invest. 9, 71–79 (1957). Sabbatsberg Hosp., Stockholm (Schweden). K. SÖLLNER

Über die Bestimmung der Mucoproteide in der klinischen Chemie berichtet N. F. MACLAGAN¹ referierend. Die bislang bekannten Methoden werden kritisch besprochen und ihr Wert für praktisch-klinische Auswertung untersucht. Mit vielleicht einer Ausnahme, der Gelbsucht, kommt den Ergebnissen vorläufig nur theoretisches Interesse zu. Das liegt teils daran, daß über die biologische Bedeutung der Mucoproteide noch zu wenig bekannt ist und andererseits die Trennung und das Nachweisverfahren noch zu unvollkommen sind. Während die Bestimmung in Gewebsextrakten noch auf sehr große Schwierigkeiten stößt, sind die Methoden für Serum und Harn relativ brauchbar. Das neueste Verfahren zur Bestimmung im Serum ist von A. J. ANDERSON und N. F. MACLAGAN² angegeben. Es beruht auf der Abtrennung der Proteine mit Sulfosalicylsäure, Fällung der Mucoproteide mit 5% iger Phosphorwolframsäure in 2 n Salzsäure und ihrer Bestimmung mit der Diphenylaminreaktion. Für den Harn geben die gleichen Autoren³ ebenfalls eine Methode an. Eine Verbesserung für die Trennung der Mucoproteide bedeutet die zweidimensionale Papierelektrophorese zuerst bei pH 8,6 und dann rechtwinklig dazu bei pH 4,5 von R. L. MARKHAM⁴. Die Arbeit enthält ein Schema der Mucoproteideinteilung und Diagramme über die Mengen der Mucoproteide bei verschiedenen Krankheiten und die Mucoproteid-Clearance.

¹ Clin. Chemistry 3, 548–556 (1957). Westminster Med. School, London (England). — ² J. Physiology 125, 44 (1954). — ³ Biochem. J. 59, 638 (1955). — ⁴ Nature (London) 177, 125 (1956); vgl. diese Z. 154, 388 (1957).

E. MÜLLER, Würzburg